

10/522558
Re PCT/PTO 27 JAN 2005
PCT/JP 03/09804 (#2)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.08.03
REC'D 19 SEP 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月 7日

出願番号
Application Number: 特願2002-229922
[ST. 10/C]: [JP 2002-229922]

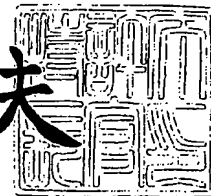
出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3072295

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 A21474J

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/00
G02F 1/1335

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊藤 忠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 竹内 寛

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

特願 2002-229922

ページ: 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2003-3072295

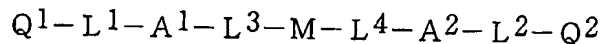
【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相差板および円偏光板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 1 の光学異方性層および水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 2 の光学異方性層を有し、前記第 1 の光学異方性層および前記第 2 の光学異方性層の棒状液晶性化合物の少なくとも一方が下記一般式 (I) で表される化合物であり、前記第 1 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、前記第 2 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に $\pi/2$ であり、且つ前記第 2 の光学異方性層の面内の遅相軸と前記第 1 の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° である位相差板。

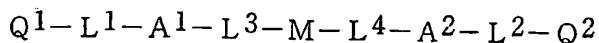
一般式 (I)



(式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方は $-O-CO-O-$ を表す。 A^1 および A^2 は炭素原子数 2 ~ 20 のスペーサー基を表し、 M はメソゲン基を表す。)

【請求項 2】 フィルムの長手方向と実質的に 45° または -45° の角度に透過軸を有する偏光膜、長尺状の透明支持体、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 1 の光学異方性層および水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 2 の光学異方性層を有し、前記第 1 の光学異方性層および前記第 2 の光学異方性層の棒状液晶性化合物の少なくとも一方が下記一般式 (I) で表される化合物であり、前記第 1 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、前記第 2 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に $\pi/2$ であり、前記偏光膜の透過軸と前記透明支持体の長手方向とが実質的に 45° または -45° の角度を有しており、且つ前記第 2 の光学異方性層の面内の遅相軸と前記第 1 の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° である円偏光板。

一般式 (I)



(式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方は $-O-CO-O-$ を表す。 A^1 および A^2 は炭素原子数2～20のスペーサー基を表し、 M はメソゲン基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射型液晶表示装置、光ディスクの書き込み用のピックアップ、あるいは反射防止膜に利用される $\lambda/4$ 板として有効な位相差板に関する。特に本発明は、長尺状の透明支持体とその上に塗布によって形成される棒状液晶の重層構成からなる光学異方性層を有する位相差板およびそれを用いて偏光板とロールtoロールで貼り合せて製造可能な円偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】

$\lambda/4$ 板は、非常に多くの用途を有しており、既に実際に使用されている。しかし、 $\lambda/4$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ を達成しているものが大部分である。特開平10-68816号および同10-90521号公報に、光学異方性を有する二枚のポリマーフィルムを積層することにより得られる位相差板が開示されている。特開平10-68816号公報記載の位相差板は、複屈折光の位相差が $1/4$ 波長である $1/4$ 波長板と、複屈折光の位相差が $1/2$ 波長である $1/2$ 波長板とを、それらの光軸が交差した状態で貼り合わせている。特開平10-90521号公報記載の位相差板は、レターデーション値が160～320nmである位相差板を少なくとも2枚、その遅相軸が互いに平行でも直交でもない角度になるように積層している。いずれの公報に記載の位相差板も、具体的には、二枚のポリマーフィルムの積層体からなり、いずれの公報も、この構成により広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できると説明している。しかしながら、特開平10-68816号および同10-90521号公報記載の位相差板の製造では、二枚のポリマーフィルムの光学的向き（光軸や遅相軸）を調節するために

は、二種類のポリマーフィルムを所定の角度にカットして、得られるチップを貼り合わせる必要がある。チップの貼り合わせで位相差板を製造しようとする、処理が煩雑であり、軸ズレによる品質低下が起きやすく、歩留まりが低下し、コストが増大し、汚染による劣化も起きやすい。また、ポリマーフィルムでは、レターデーション値を厳密に調節することも難しい。これに対し、液晶性化合物を含む光学異方性層を少なくとも2層設けることによってより簡便に広帯域 $\lambda/4$ 板を提供する方法が特開2001-4837号公報、同2001-21720号公報、同2000-206331号公報に開示されている。特に同一の液晶性分子を用いることが可能な特開2001-4837号公報の方法は製造コストの点からも魅力がある方法である。また、 $\lambda/4$ 板は、偏光膜と組み合わせた円偏光板として、反射型液晶表示装置等に組み込まれるのが一般的であるが、液晶組成物を長尺状の支持体上に塗布して作製した上記公報等に記載の $\lambda/4$ 板と、長尺状の偏光膜とをロール to ロールで貼り合わせて円偏光板を作製することができれば、ロール状の円偏光板を連続的に生産することができ、円偏光板の生産性を格段に向上させることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者らが検討した結果、従来の棒状液晶性化合物では、位相差板の広幅化に伴い、面状欠陥が発生したり、液晶配向の面内精度が低下するという問題があることがわかった。また、特開2001-4837号公報に開示されている液晶性分子層のうちの片方の光学軸は支持体長手方向から 75° の斜めラビングが必要であり、液晶配向の精度が低下するという問題もあることがわかった。これらの原因について本発明者が鋭意検討した結果、前記の問題は棒状液晶性化合物の溶解性が低いことに原因があり、一方、後者の問題は、 $\lambda/2$ 液晶層の 75° ラビングでは液晶配向膜に強い配向規制力が生じていないことが原因であることがわかった。また、 $\lambda/2$ 板および $\lambda/4$ 板を、棒状液晶性化合物から形成する場合は、棒状液晶を精度良く水平配向させることが必要であるが、自由界面近傍では、棒状液晶性分子がいろいろな方向に傾斜配向する傾向にあり、このことも後者の光学的欠陥が生じる一因であることがわかった。

【0004】

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、広幅化および薄層化が可能であるとともに、広幅化に伴う面状欠陥の発生が少ない位相差板および円偏光板を提供することを課題とする。さらに、本発明は、位相差板と偏光膜とのロール to ロール方式を経由する方法により容易に作製可能な円偏光板を提供することを課題とする。また、本発明は、画像表示装置に適用した場合に、表示画像の画質の向上に寄与する円偏光板を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者が鋭意検討した結果、溶解性の良好な特定の構造を有する棒状液晶性化合物を水平配向させてなる光学異方性層を利用することにより、位相差板の広幅化および薄層化が可能となり、さらに広幅化に伴う面状欠陥の発生を低減し得るとの知見を得た。さらに検討を重ねて、該棒状液晶性化合物を右方向 30° および左方向 30° の方向に水平配向させてなる光学異方性層を形成すると、双方とも水平配向の精度を維持することができ、さらに前記光学異方性層を積層した位相差板は、表示装置に適用した場合に、黒表示の際に青味がかかることがなく、満足いく画像の表示が可能なることを見出した。また、透過軸が長手方向対して 45° 傾いた偏光膜を用いることにより、前記位相差板と前記偏光膜とのロール to ロール方式を経由して、連続的にロール状の円偏光板を作製可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

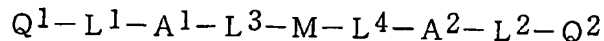
【0006】

前記課題は、下記 (1)、(3)、(4)、(7) の位相差板および下記 (2)、(5)、(6)、(8) の円偏光板により達成された。

(1) 透明支持体、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 1 の光学異方性層および水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 2 の光学異方性層を有し、前記第 1 の光学異方性層および前記第 2 の光学異方性層の棒状液晶性化合物の少なくとも一方が下記一般式 (I) で表される化合物であり、前記第 1 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、前記第 2 の光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に $\pi/2$ であり、且つ前記第 2

の光学異方性層の面内の遅相軸と前記第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° である位相差板。

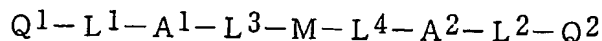
一般式 (I)



(式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方は $-O-CO-O-$ を表す。 A^1 および A^2 は炭素原子数2～20のスペーサー基を表し、 M はメソゲン基を表す。)

(2) フィルムの長手方向と実質的に 45° または -45° の角度に透過軸を有する偏光膜、長尺状の透明支持体、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第1の光学異方性層および水平配向した棒状液晶性化合物を含む第2の光学異方性層を有し、前記第1の光学異方性層および前記第2の光学異方性層の棒状液晶性化合物の少なくとも一方が下記一般式 (I) で表される化合物であり、前記第1の光学異方性層の測定波長550 nmにおける位相差が実質的に π であり、前記第2の光学異方性層の測定波長550 nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ であり、前記偏光膜の透過軸と前記透明支持体の長手方向とが実質的に 45° または -45° の角度を有しており、且つ前記第2の光学異方性層の面内の遅相軸と前記第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° である円偏光板。

一般式 (I)



(式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方は $-O-CO-O-$ を表す。 A^1 および A^2 は炭素原子数2～20のスペーサー基を表し、 M はメソゲン基を表す。)

【0007】

(3) 第1の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であり、且つ第2の光学異方性層の面内の遅相軸と第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° であることを

特徴とする上記(1)に記載の位相差板。

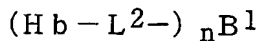
(4) 第1の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であり、そして、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° であり、且つ第1の光学異方性層の液晶の方位角を決定する液晶配向膜のラビング軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、第2の光学異方性層の液晶の方位角を決定する液晶配向膜のラビング軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であることを特徴とする上記(1)に記載の位相差板。

(5) 偏光膜の透過軸と透明支持体の長手方向とが実質的に 45° または -45° の角度を有しており、第1の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であり、且つ第2の光学異方性層の面内の遅相軸と第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° であることを特徴とする上記(2)に記載の円偏光板。

(6) 偏光膜の透過軸と透明支持体の長手方向とが実質的に 45° または -45° の角度を有し、第1の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であり、第2の光学異方性層の面内の遅相軸と第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° であり、第1の光学異方性層の液晶の方位角を決定する液晶配向膜のラビング軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に 30° であり、且つ第2の光学異方性層の液晶の方位角を決定する液晶配向膜のラビング軸と透明支持体の長手方向との角度が実質的に -30° であることを特徴とする上記(2)に記載の円偏光板。

(7) 第1の光学異方性層に含有される棒状液晶の極角方向の配向角度を実質的に 10° 未満とする下記式(V)で表される化合物からなる水平配向促進剤を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(1)、(3)および(4)のいずれかに記載の位相差板。

一般式(V)



(式中、Hbは、炭素原子数が6～40の脂肪族基、炭素原子数が4～40のフッ素置換脂肪族基または炭素原子数が4～40の脂肪族置換オリゴシロキサン基を表し、L²は-O-、-S-、-CO-、-NR⁵-、-SO₂-、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びそれらの組合せからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、R⁵は水素原子または炭素原子数が1～6のアルキル基を表し、nは2～12の整数であり、B¹は少なくとも三つの環状構造を含むn価の基を表す。)

(8) 第1の光学異方性層が含有する棒状液晶の極角方向の配向角度を実質的に10°未満とする前記一般式(V)で表される化合物からなる水平配向促進剤を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(2)、(5)および(6)のいずれかに記載の円偏光板。

(9) 上記(2)、(5)、(6)または(8)に記載の円偏光板を有する反射型液晶表示装置、半透過型液晶表示装置または有機EL表示装置。

【0008】

なお、本明細書において、角度について「実質的に」とは、厳密な角度±5°未満の範囲内であることを意味する。厳密な角度との誤差は、4°未満であることが好ましく、3°未満であることがより好ましい。また、角度についての「+」および「-」は、どちらが右方向であっても左方向であってもよく、互いに異なる方向の角度であることを示すために相対的な意味で用いている。また、「遅相軸」は、屈折率が最大となる方向を意味する。

【0009】

【発明の実施の形態】

〔位相差板の光学的性質〕

本発明の位相差板は、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第1の光学異方性層および水平配向した棒状液晶性化合物を含む第2の光学異方性層を有する。2つの光学異方性層は、特定の波長において実質的に、一方が π および他方が $\pi/2$ の位相差を達成していればよい。特定波長(λ)において位相差 π を達成するには、特定波長(λ)において測定した光学異方性層のレターデーション値を λ

$\pi/2$ に調整すればよく、特定波長(λ)において位相差 $\pi/2$ を達成するには、特定波長(λ)において測定した光学異方性層のレターデーション値を $\lambda/4$ に調整すればよい。可視領域のほぼ中間の波長である550 nmにおいて、一方が位相差 π および他方が $\pi/2$ を達成していることが好ましい。即ち、第1の光学異方性層は、波長550 nmで測定したレターデーション値が240 nm~290 nmであることが好ましく、250 nm~280 nmであることがより好ましい。第2の光学異方性層は、波長550 nmで測定したレターデーション値が110 nm~145 nmであることが好ましく、120 nm~140 nmであることがより好ましい。

【0010】

レターデーション値とは、光学異方性層の法線方向から入射した光に対する面内のレターデーション値を意味する。具体的には、下記式により定義される値である。

$$\text{レターデーション値 (Re)} = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x および n_y は光学異方性層の面内の主屈折率であり、そして d は光学異方性層の厚み(nm)である。

【0011】

前記第1および第2の光学異方性層の厚さは、各々の層が所望のレターデーションを示す範囲で任意に決定することができる。例えば、同一の棒状液晶性化合物を水平配向させて、前記第1および第2の光学異方性層を各々形成する場合は、位相差が π である光学異方性層の厚みを、位相差が $\pi/2$ の光学異方性層の厚みの倍にするのが好ましい。それぞれの光学異方性層の厚みの好ましい範囲は、用いる棒状液晶性化合物の種類によって異なるが、一般的には、0.1~10 μm であり、0.2~8 μm がより好ましく、0.5~5 μm がさらに好ましい。本発明では、各々の光学異方性層を、液晶性化合物を水平配向させて形成することによって、位相差板の薄層化を達成している。

なお、本明細書において、「水平配向」とは、厳密な水平配向のみを意味するものではなく、プレチルト角が約10°程度の配向を含む意味で用いる。

【0012】

[位相差板および円偏光板の構成]

図1は、本発明の位相差板の代表的な構成を示す模式図である。図1に示すように、基本的な位相差板は、長尺状の透明支持体（S）および第1の光学異方性層（A）に加えて、さらに第2の光学異方性層（B）を有する。第1の光学異方性層（A）の位相差は π である。第2の光学異方性層（B）の位相差は、 $\pi/2$ である。透明支持体（S）の長手方向（s）と第1の光学異方性層（A）の遅相軸（a）とのなす角は 30° である。第2の光学異方性層（B）の遅相軸（b）と第1の光学異方性層（A）の遅相軸（a）との角度（ γ ）は 60° である。図1に示す第1の光学異方性層（A）および第2の光学異方性層（B）は、それぞれ棒状液晶性化合物（c1およびc2）を含む。棒状液晶性化合物c1およびc2は水平に配向している。棒状液晶性化合物の長軸方向が光学異方性層の遅相軸（aおよびb）に相当する。

【0013】

図2は、本発明の円偏光板の代表的な構成を示す模式図である。図2に示す円偏光板は、図1に示した透明支持体（S）、第1の光学異方性層（A）および第2の光学異方性層（B）に加えて、さらに偏光膜（P）を有する。偏光膜（P）の偏光透過軸（p）と透明支持体（S）の長手方向（s）とのなす角は 45° であり、偏光透過軸（p）と光学異方性層（A）の遅相軸（a）とのなす角は 15° であり、図1と同様に、光学異方性層（A）の遅相軸（a）と光学異方性層（B）の遅相軸（b）とのなす角は 60° である。図2に示す第1の光学異方性層（A）および第2の光学異方性層（B）も、それぞれ棒状液晶性化合物（c1およびc2）を含む。棒状液晶性化合物（c1およびc2）は、それぞれ水平に配向している。棒状液晶性化合物（c1およびc2）の長軸方向が、光学異方性層（AおよびB）の面内の遅相軸（aおよびb）に相当する。

【0014】

なお、図1および2では、便宜のため、透明支持体Sにより近い位置にあるのが光学異方性層A（位相差が π ）で、その外側に位置するのが光学異方性層B（位相差が $\pi/2$ ）である位相差板および円偏光板の構成を示したが、光学異方性層Aと光学異方性層Bとの位置を入れ替えた構成であってもよいが、好ましくは

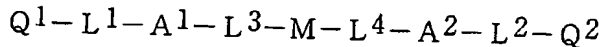
、透明支持体Sにより近い位置に光学異方性層A（位相差が π ）、その外側に光学異方性層B（位相差が $\pi/2$ ）が位置する構成である。

【0015】

[液晶性化合物からなる光学異方性層]

本発明の位相差板および円偏光板では、第1の光学異方性層および第2の光学異方性層の少なくとも一方に水平配向した棒状液晶性化合物として下記一般式（I）で表される棒状液晶性化合物を用いる。双方の光学異方性層に、下記一般式（I）で表される棒状液晶性化合物を用いてもよい。また、第1および第2の光学異方性層に用いられる棒状液晶性化合物は同一であっても異なってもよい。

一般式（I）



式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 はそれぞれ単結合または二価の連結基を表すが、 L^3 および L^4 の少なくとも一方が $-O-CO-O-$ を表す。 A^1 および A^2 は炭素原子数2～20のスペーサー基を表し、 M はメソゲン基を表す。

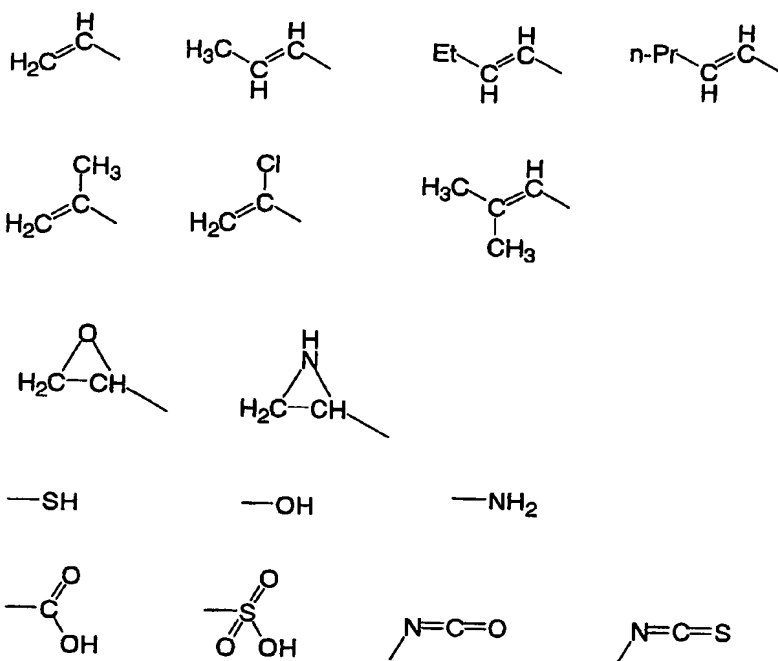
【0016】

以下に前記一般式（I）で表される重合性棒状液晶化合物について詳細に説明する。

式中、 Q^1 および Q^2 はそれぞれ独立に重合性基を表す。重合性基の重合反応は、付加重合（開環重合を含む）または縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【0017】

【化1】



【0018】

L¹、L²、L³およびL⁴でそれぞれ表される二価の連結基としては、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{NR}^2-$ および単結合からなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記R²は炭素原子数が1～7のアルキル基または水素原子である。この場合、L³またはL⁴の少なくとも一方は $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ （カーボネート基）である。

Q¹とL¹およびQ²とL²の組み合わせで表される基のうち、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 、および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CO}-\text{O}-$ が好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ が特に好ましい。

【0019】

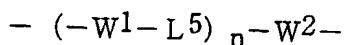
A¹およびA²は、炭素原子数2～20を有するスペーサー基を表し、炭素原子

数 2 ～ 12 の脂肪族基が好ましい。特に、アルキレン基が好ましい。スペーサー基は鎖状であることがさらに好ましく、隣接していない酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい。また、前記スペーサー基を置換基を有していてもよく、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、シアノ基、メチル基、エチル基で置換されていてもよい。

【0020】

M で表されるメソゲン基としては、すべての公知のメソゲン基を使用することができる。特に、下記一般式 (II) で表される基が好ましい。

一般式 (II)



式中、 W^1 および W^2 は各々独立して、二価の環状脂肪族基、二価の芳香族基または二価のヘテロ環基を表し、 L^5 は単結合または連結基を表し、連結基の具体例としては、前記一般式 (I) 中、 $L^1 \sim L^4$ で表される基の具体例、および $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ が挙げられる。 n は 1、2 または 3 を表す。

【0021】

W^1 および W^2 としては、1, 4-シクロヘキサンジイル、1, 4-フェニレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジイル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2, 5-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、ナフタレン-1, 5-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイルが挙げられる。1, 4-シクロヘキサンジイルの場合、トランス体およびシス体の構造異性体があるが、本発明ではどちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。トランス体であることがより好ましい。 W^1 および W^2 はそれぞれ置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基など）、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）、炭素原子数 1 ～ 10 のアシル基（ホルミル基、アセチル基など）、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、炭素原子数 1 ～ 10 のアシルオキシ基（アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基な

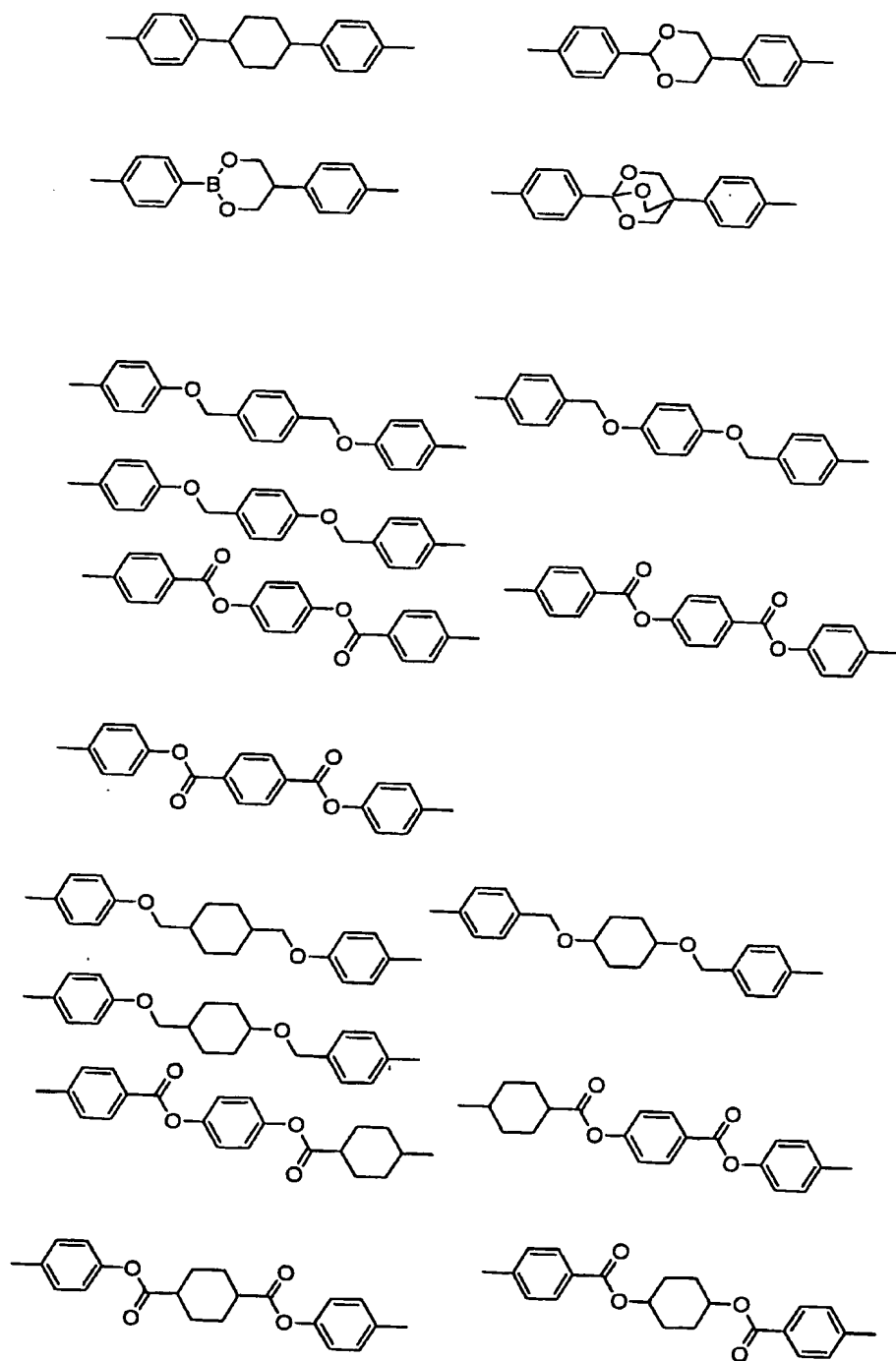
ど)、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、などが挙げられる。

【0022】

前記一般式(II)で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものを以下に例示する。これらに上記置換基が置換していてもよい。

【0023】

【化2】



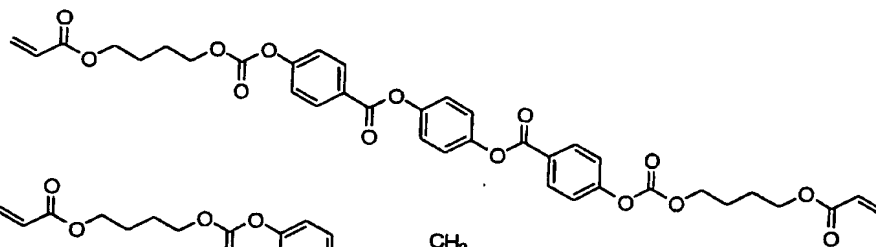
【0024】

以下に、前記一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、一般式 (I) で表される化合物は特表平 1-513019 号公報に記載の方法で合成することができる。

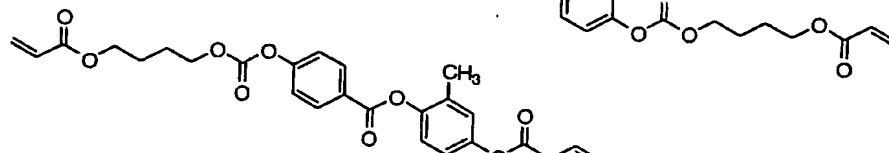
【0025】

【化 3】

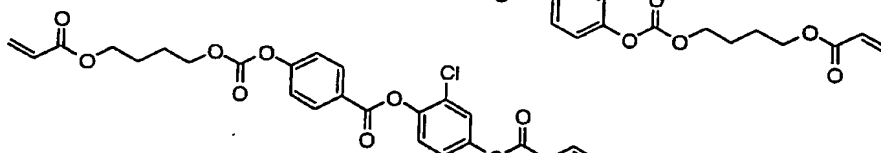
I-1



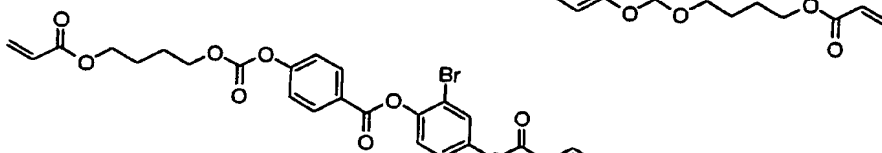
I-2



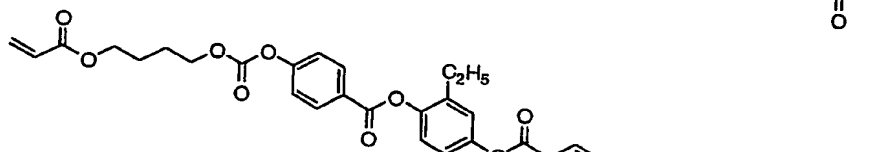
I-3



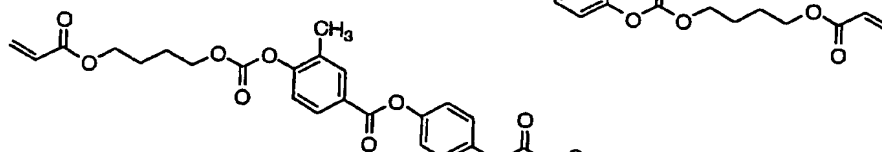
I-4



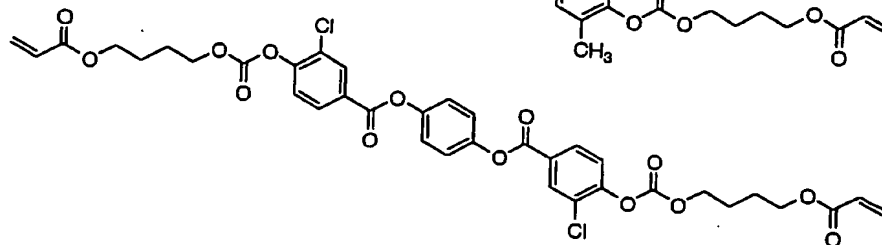
I-5



I-6

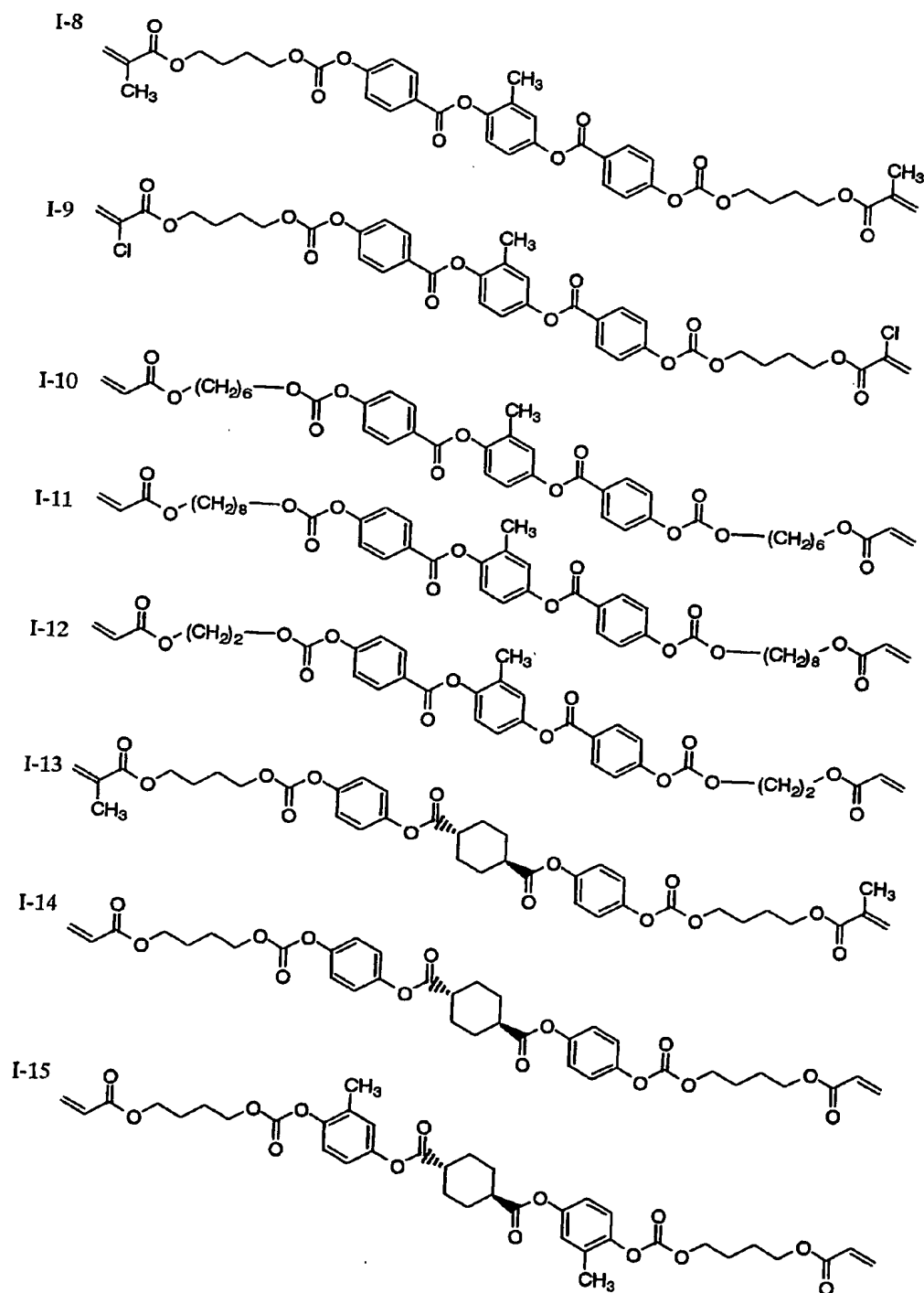


I-7



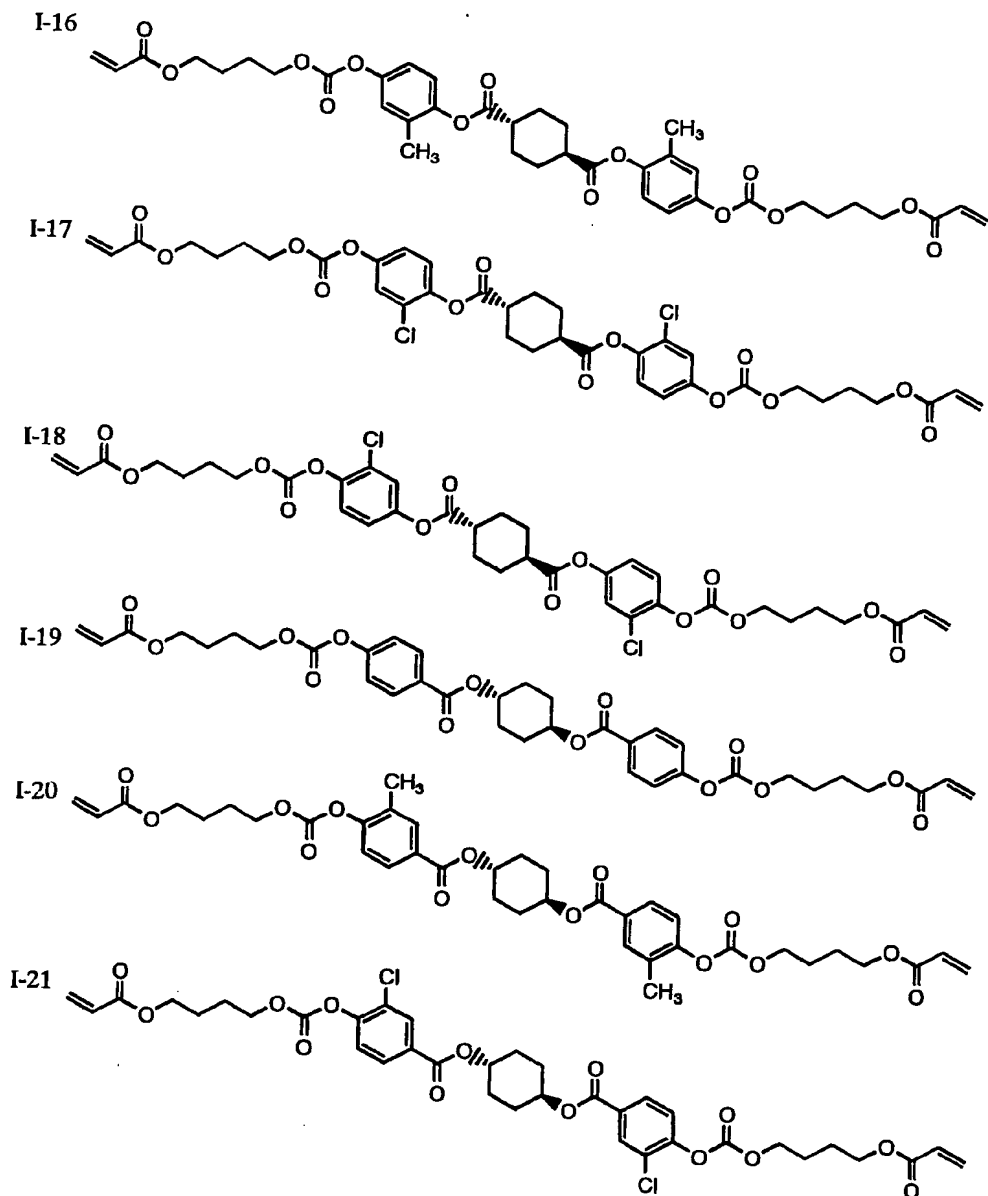
【 0 0 2 6 】

【化 4】



【0027】

【化5】



【0028】

本発明の棒状液晶性化合物は、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性化合物が固定されていることが最も好ましい。本発明において、前記棒状液晶性化合物の好ましい配向は、光学異方性層の面内の遅相軸と透明

支持体の長手方向との角度が実質的に左手 30° または右手 30° となるように調整する。本発明の棒状液晶性化合物は、ホモジニアス配向にすることが好ましい。

【0029】

本発明の位相差板には、前記一般式 (I) で表される棒状液晶性化合物とともに、その他の棒状液晶性化合物を併用してもよい。その他の棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。棒状液晶性分子を重合によって配向を固定することがより好ましく、重合性棒状液晶性分子としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁 (1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁 (1993年)、米国特許 4683327号、同 5622648号、同 5770107号、世界特許 (W0) 95/22586号、同 95/24455号、同 97/00600号、同 98/23580号、同 98/52905号、特開平 1-272551号、同 6-16616号、同 7-110469号、同 11-80081号、および特願 2001-64627号などに記載の化合物を用いることができる。

【0030】

光学異方性層は、棒状液晶性化合物および下記の重合開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、配向膜の上に塗布することで形成することが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド (例、N, N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド (例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物 (例、ピリジン)、炭化水素 (例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド (例、クロロホルム、ジクロロメタン)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン (例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル (例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン) が含ま

れる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0031】

配向させた液晶性化合物は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性化合物に導入した重合性基（P）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と、光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がより好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書記載）が含まれる。

【0032】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01～20質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがさらに好ましい。液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 50\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、 $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

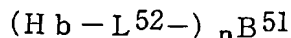
【0033】

[空気界面側の配向制御用添加剤]

重合性棒状液晶化合物のホモジニアス配向（水平配向）においては配向膜側で

は水平であるものの空気界面側では傾斜（チルト）配向する傾向がある。この現象を抑えるためには添加剤を用いることが好ましいが、下記式（V）で表される添加剤を用いるのが特に好ましい。

式（V）



式（V）において、Hbは、炭素原子数が6～40の脂肪族基または炭素原子数が6～40の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基を表す。Hbは、炭素原子数が6～40の脂肪族基であることが好ましく、炭素原子数が6～40のフッ素置換脂肪族基または炭素原子数が6～40の分岐を有する脂肪族基であることがさらに好ましく、炭素原子数が6～40のフッ素置換アルキル基もしくは炭素原子数が6～40の分岐を有するアルキル基であることが最も好ましい。

【0034】

脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、7～35であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、9～25であることがさらに好ましく、10～20であることが最も好ましい。

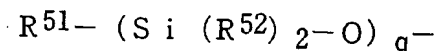
脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。

脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、スルファモイル基、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシアルキル基（例、エポキシエチル）が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。フッ素置換脂肪族基において、フッ素原子が脂肪族基の水素原子を置換している割合は、50～100%であることが好ましく、60～100%であることがより好ましく、70～100%であることがさらに好ま

しく、80～100%であることがさらにまた好ましく、85～100%であることが最も好ましい。

【0035】

前記脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基の炭素原子数は、7～35であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、9～25であることがさらに好ましく、10～20であることが最も好ましい。脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基は、下記式で表される。



式中、R⁵¹は水素原子、ヒドロキシルまたは脂肪族基を表し；R⁵²は水素原子、脂肪族基またはアルコキシ基を表し；そして、qは1～12のいずれかの整数を表す。R⁵¹およびR⁵²でそれぞれ表される脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～12であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。

R⁵¹およびR⁵²でそれぞれ表される脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基および置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基および置換アルケニル基が好ましく、アルキル基および置換アルキル基がさらに好ましい。

R⁵¹およびR⁵²でそれぞれ表される脂肪族基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリロイル）、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、スルファモイル基、脂肪族置換スルファモイル基およびエポキシアルキル基（例、エポキシエチル）が含まれる。

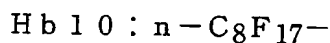
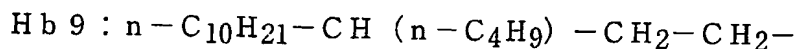
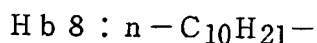
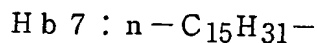
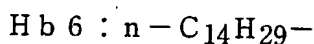
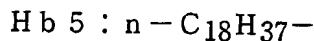
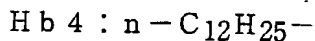
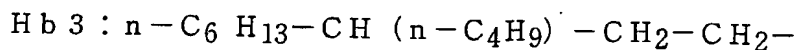
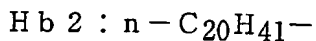
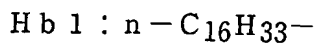
【0036】

R⁵²で表されるアルコキシ基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1～12であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～4であることがさ

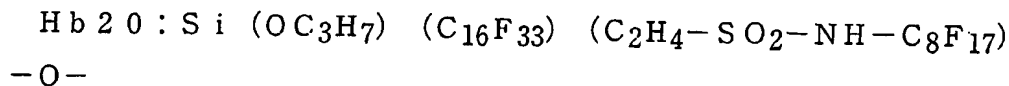
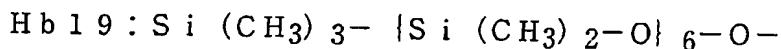
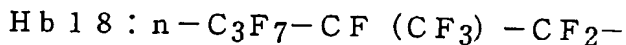
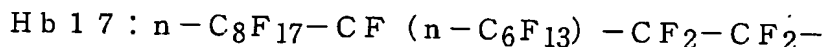
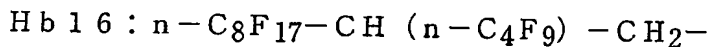
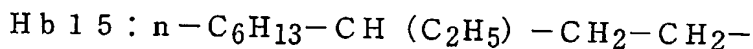
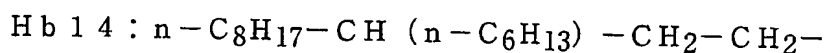
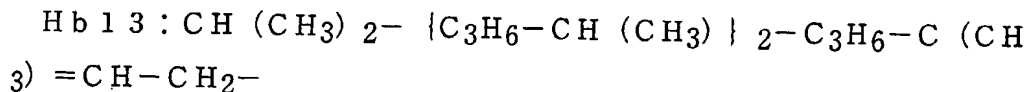
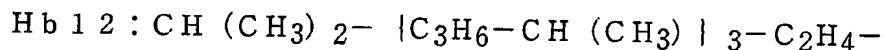
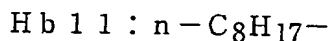
らにまた好ましい。

以下に、Hb の例を示す。

【0037】



【0038】



【0039】

前記式 (V) において、L⁵²は、単結合または二価の連結基を表す。前記二価の連結基は、-アルキレン基-、-フッ素置換アルキレン基-、-O-、-S-

、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる基であることが好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1～20のアルキル基である。水素原子または炭素原子数が1～15のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1～12のアルキル基であることがより好ましい。

上記アルキレン基またはフッ素置換アルキレン基の炭素原子数は、1～40であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることがさらに好ましく、1～15であることがさらにまた好ましく、1～12であることが最も好ましい。

以下に、L⁵²の例を示す。左側がHbに結合し、右側がB⁵¹に結合する。

【0040】

L⁵²₁₀: 単結合

L⁵²₁₁: $-\text{O}-$

L⁵²₁₂: $-\text{O}-\text{CO}-$

L⁵²₁₃: $-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{O}-$

L⁵²₁₄: $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$

L⁵²₁₅: $-\text{S}-$

L⁵²₁₆: $-\text{N}(\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$

L⁵²₁₇: $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$

L⁵²₁₈: $-\text{O}-\{\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}\}_3-\text{CF}(\text{CF}_3)-$

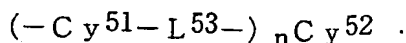
【0041】

前記式(V)において、nは2～12のいずれかの整数を表す。nは2～9のいずれかの整数であることが好ましく、2～6のいずれかの整数であることがより好ましく、2、3または4であることがさらに好ましく、3または4であることが最も好ましい。

【0042】

前記式(V)において、B⁵¹は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有するn価の基である。B⁵¹は下記式(V-a)で表されるn価の基であることが好ましい。

一般式 (V-a)



前記式 (V-a) において、 C_{y51} は二価の環状基を表す。 C_{y51} は二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基を表すのが好ましく、二価の芳香族炭化水素基を表すのがより好ましい。

二価の芳香族炭化水素基とは、アリーレン基および置換アリーレン基を意味する。

アリーレン基の例には、フェニレン基、インデニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、フェナントレニレン基、アントリレン基およびピレニレン基が含まれる。フェニレン基およびナフチレン基が好ましい。

置換アリーレン基の置換基の例には、脂肪族基、芳香族炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アリールアゾ基（例えば、フェニルアゾ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、プロピルアミノ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基およびウレイド基が含まれる。

二価の芳香族炭化水素基に、別の芳香族炭化水素環が単結合、ビニレン結合またはエチニレン結合を介して置換基として結合していると、前述したように特定の液晶配向促進機能が得られる。

また、 $Hb-L_{52}$ に相当する基を、置換基として有してもよい。

【0043】

C_{y51} で表される二価の複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。前記複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環

は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。複素環の例には、フラン環、チオフエン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。

【0044】

複素環に、他の複素環、脂肪族環または芳香族炭化水素環が縮合していてもよい。縮合複素環の例には、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフエン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサントエン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環およびプテリジン環が含まれる。

二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、置換アリーレン基の置換基の例と同様である。

二価の複素環基は、複素原子（例えば、ピペリジン環の窒素原子）で、L⁵³または（L⁵³が単結合の場合）分子中心の環状基（C_y⁵²）と結合してもよい。また、結合する複素原子がオニウム塩（例、オキソニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩）を形成していてもよい。

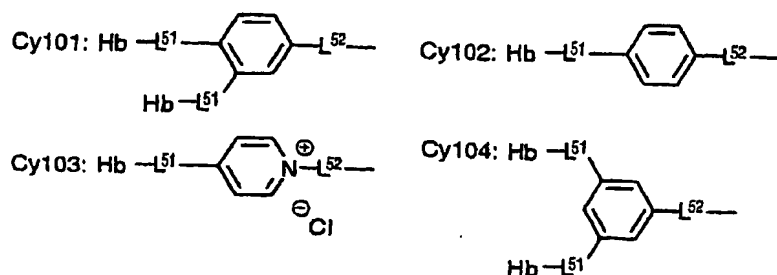
【0045】

C_y⁵¹および後述するC_y⁵²の環状構造が、全体として平面構造を形成していてもよい。環状構造が全体として平面構造（すなわち円盤状構造）を形成していると、前述したように特定の液晶配向促進機能が得られる。

以下に、Cy⁵¹の例を示す。複数のHb-L⁵²-に相当する基が二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基に結合している場合、いずれか一つが前記式で定義するHb-L⁵²-であって、残りは二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基の置換基である。

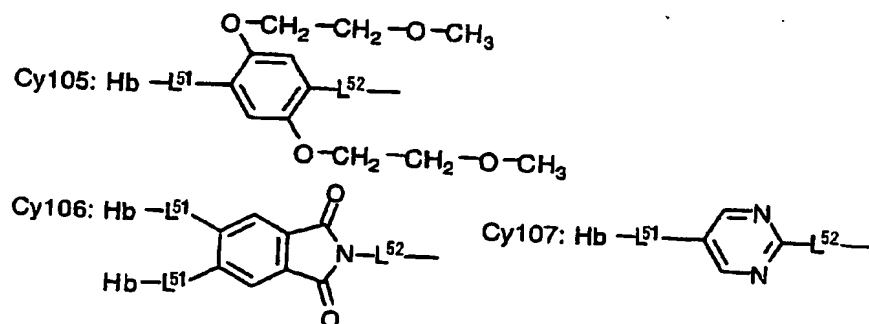
【0046】

【化6】



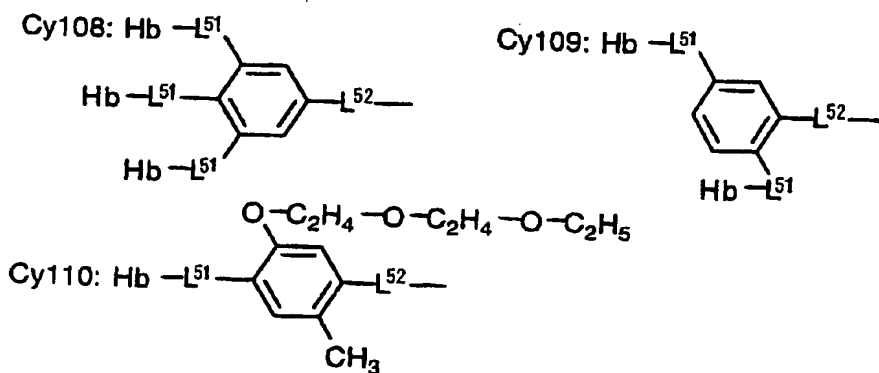
【0047】

【化7】



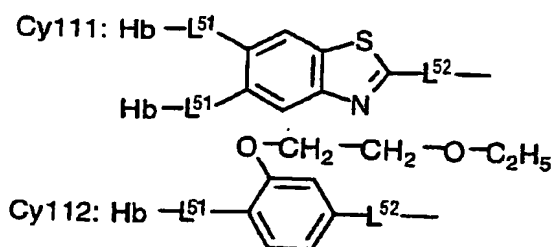
【0048】

【化 8】



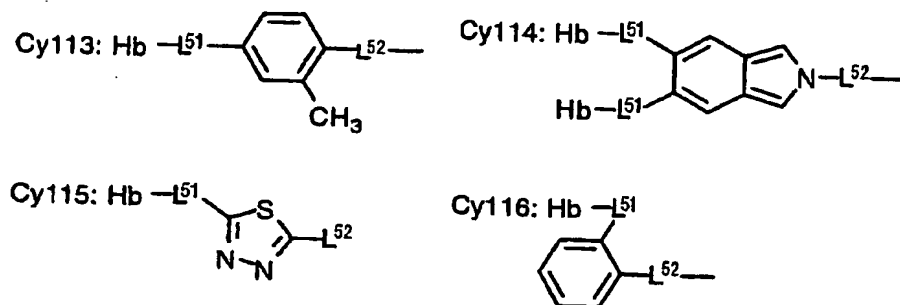
【0049】

【化 9】



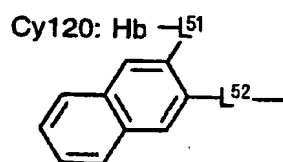
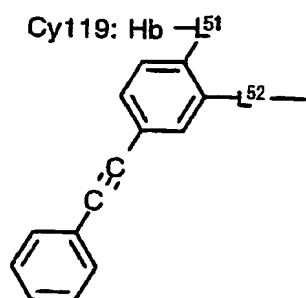
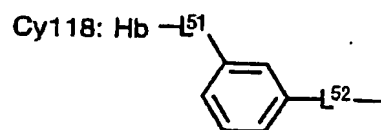
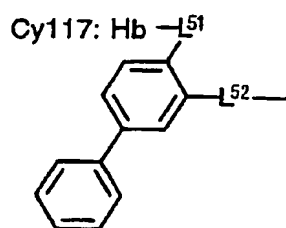
【0050】

【化 10】



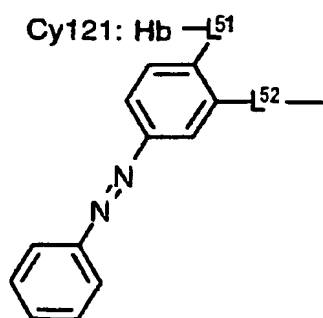
【0051】

【化 11】



【0052】

【化 12】



【0053】

式(V-a)において、L⁵³は、単結合または—アルキレン基—、—アルケニレン基—、—アルキニレン基—、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO₂—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。Rは、水素原子または炭素原子数が1～30のアルキル基を表す。L⁵³は、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO₂—およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。Rは水素原子または炭素原子数が1～20のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数

が1～15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または炭素原子数が1～12のアルキル基であることが最も好ましい。

上記アルキレン基の炭素原子数は、1～40であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることがさらに好ましく、1～15であることがさらにまた好ましく、1～12であることが最も好ましい。

上記アルケニレン基またはアルキニレン基の炭素原子数は、2～40であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、2～20であることがさらに好ましく、2～15であることがさらにまた好ましく、2～12であることが最も好ましい。

以下に、L⁵³の例を示す。左側がC_y⁵¹に結合し、右側がC_y⁵²に結合する。

【0054】

L20: 単結合

L21: -S-

L22: -NH-

L23: -NH-SO₂-NH-

L24: -NH-CO-NH-

L25: -SO₂-

L26: -O-NH-

L27: -C≡C-

L28: -CH=CH-S-

L29: -CH₂-O-

L30: -N(CH₃)-

L31: -CO-O-

【0055】

前記式(V-a)において、nは2～12のいずれかの整数を表す。nは2～9のいずれかの整数であることが好ましく、2～6のいずれかの整数であることがより好ましく、2、3または4であることがさらに好ましく、3または4であることが最も好ましい。

前記式(V-a)において、C_y⁵²は、n価の環状基である。C_y⁵²は、n価

の芳香族炭化水素基または n 価の複素環基であることが好ましい。

Cy⁵²で表される芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素環の例には、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環およびピレン環が含まれる。ベンゼン環およびナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

Cy⁵²で表される芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、脂肪族基、芳香族炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アリールアゾ基（例えば、フェニルアゾ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、プロピルアミノ基）、アリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基およびウレイド基が含まれる。

【0056】

Cy⁵²で表される複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。前記複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。前記複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。前記複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環およびトリアジン環が含まれる。トリアジン環が好ましく、1, 3, 5-トリア

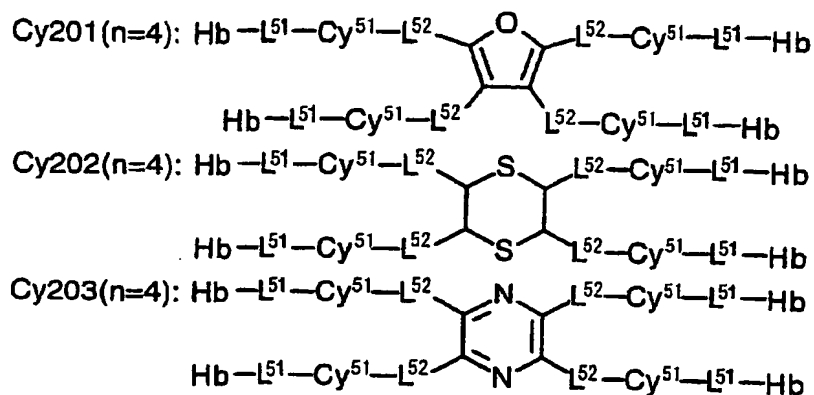
ジン環が特に好ましい。

前記複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族炭化水素環が縮合していてもよい。ただし、単環式複素環が好ましい。

以下に、Cy⁵²の例を示す。

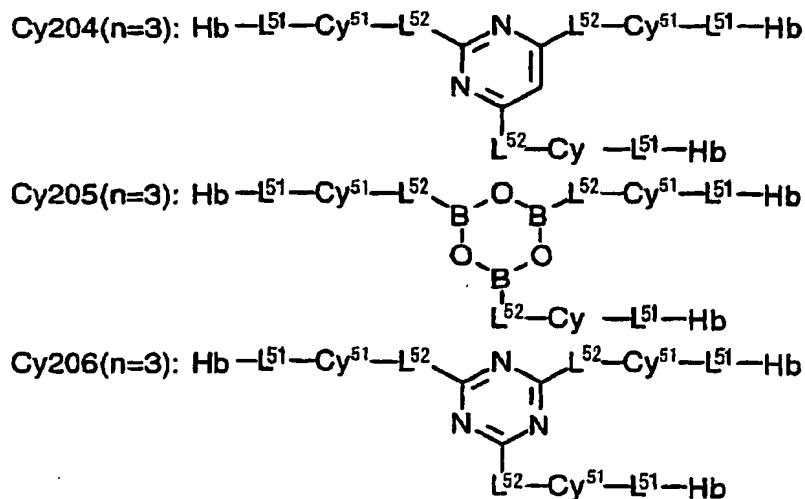
【0057】

【化13】



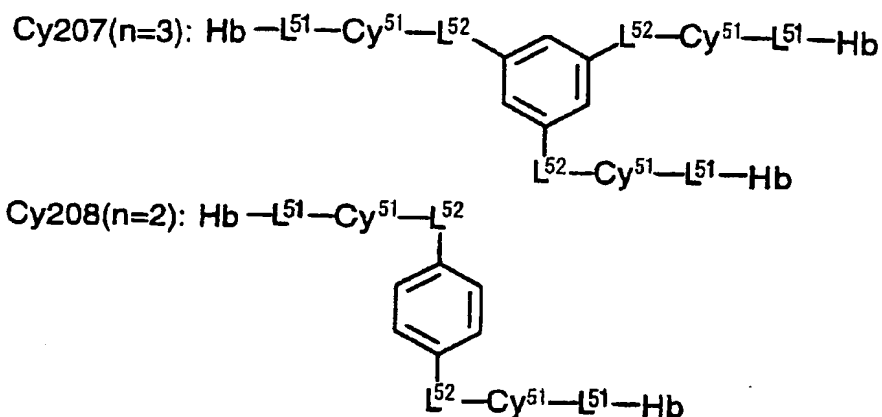
【0058】

【化14】



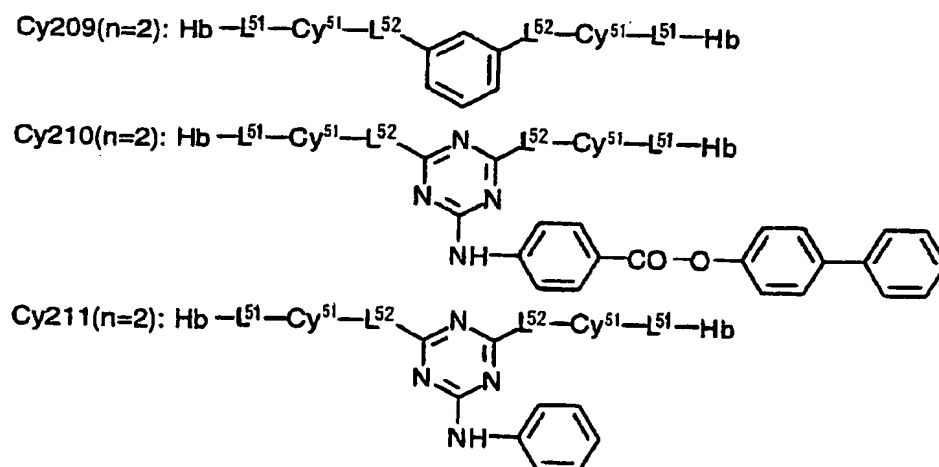
【0059】

【化15】



【0060】

【化16】



【0061】

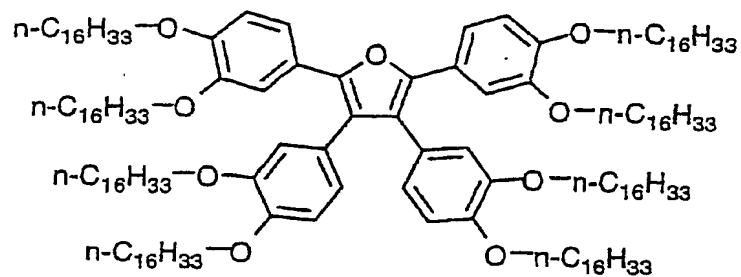
液晶配向促進剤は、以上述べた疎水性基（Hb）、連結基（L⁵²）および排除体積効果を有する基（B⁵¹）を組み合わせた化合物である。これらの組み合わせについて、特に制限はない。

以下に、前記一般式（V）で表される液晶配向促進剤の例を示す。

【0062】

【化 17】

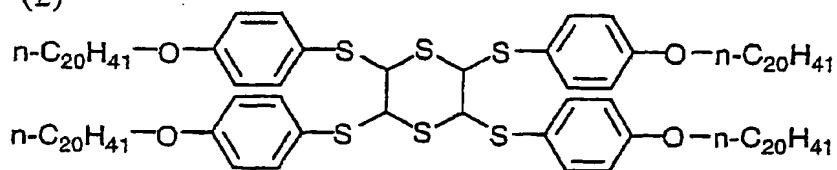
v- (1)



【0063】

【化 18】

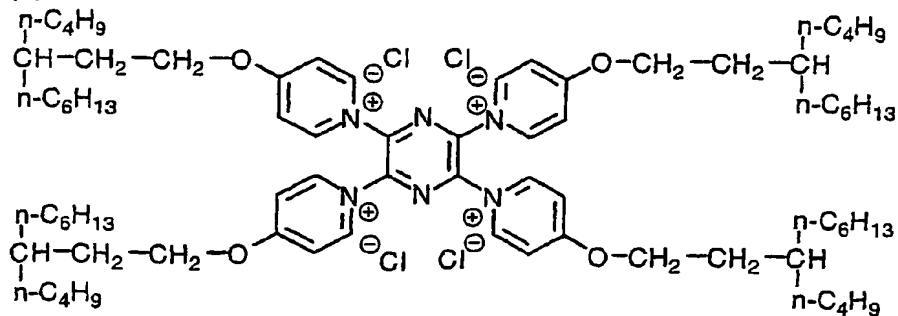
v- (2)



【0064】

【化 19】

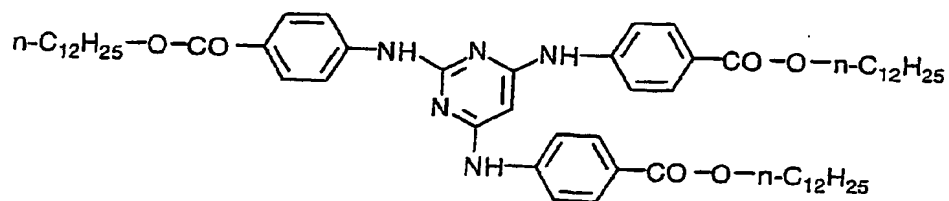
v- (3)



【0065】

【化 20】

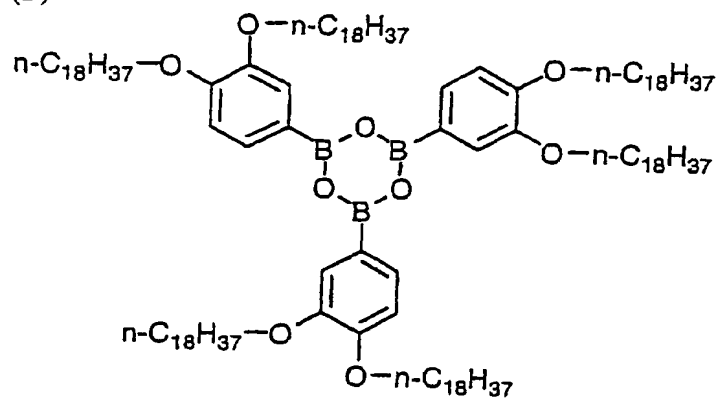
v- (4)



【0066】

【化 21】

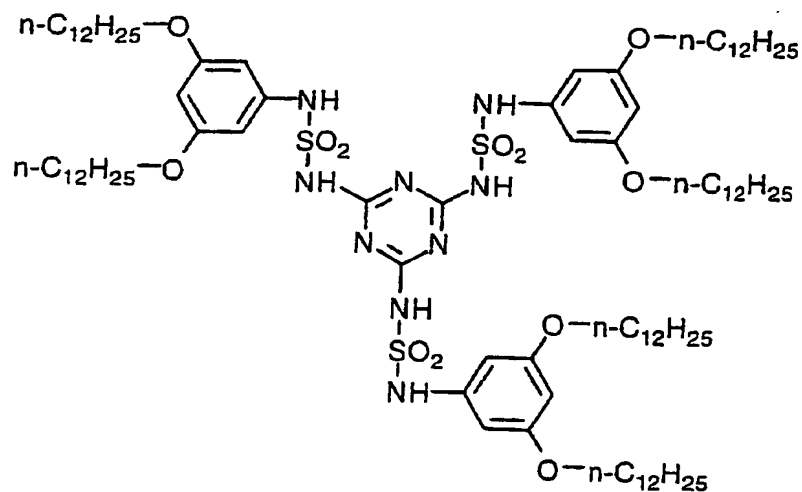
v- (5)



【0067】

【化 2 2】

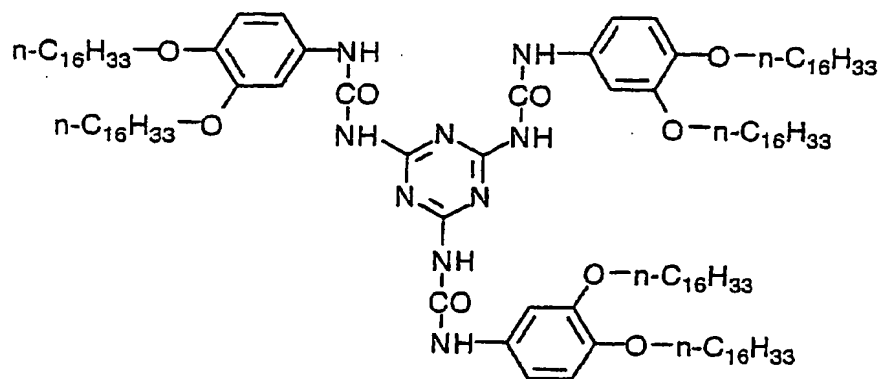
v- (6)



【0 0 6 8】

【化 2 3】

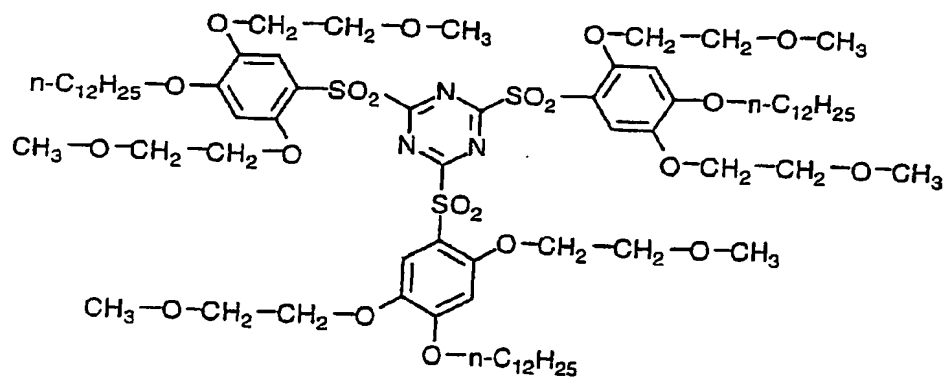
v- (7)



【0 0 6 9】

【化 2 4】

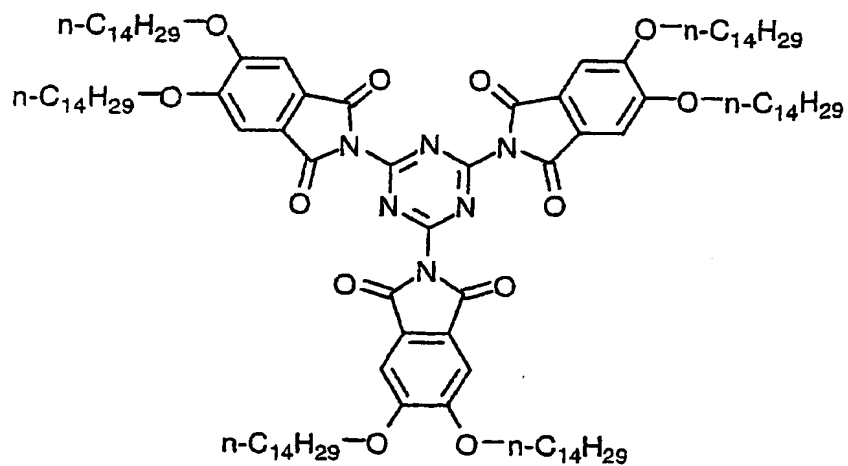
v- (8)



【0 0 7 0】

【化 2 5】

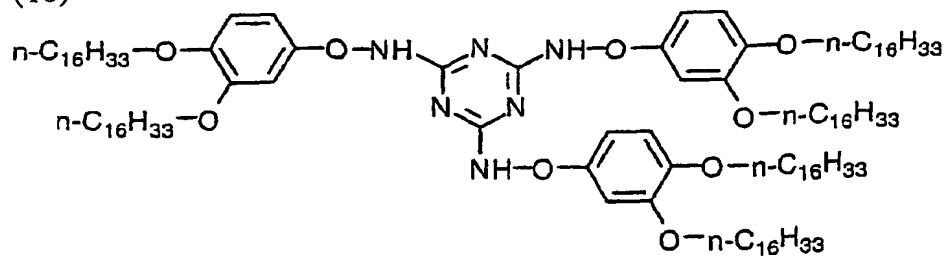
v- (9)



【0 0 7 1】

【化 26】

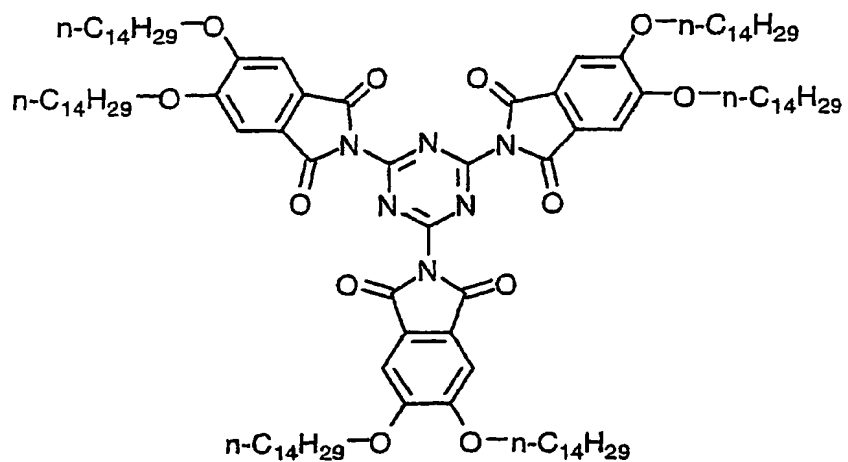
v- (10)



【0072】

【化 27】

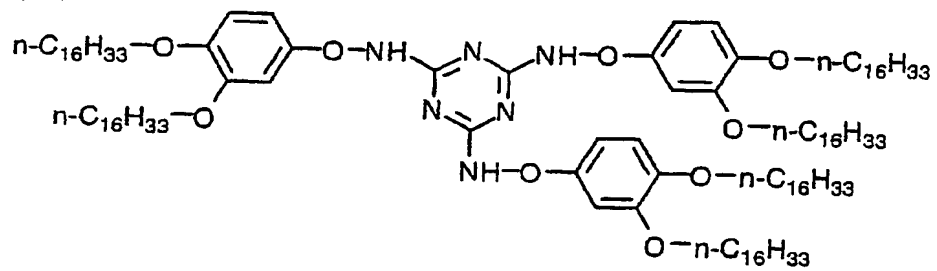
v- (9)



【0073】

【化 28】

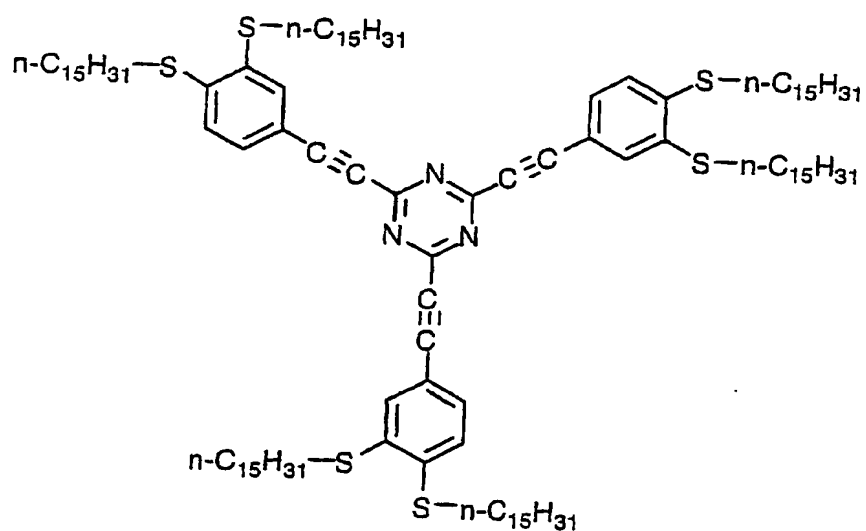
v- (10)



【0074】

【化 29】

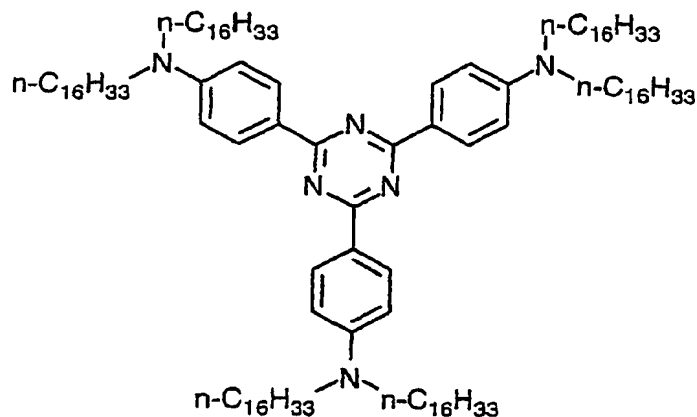
v- (11)



【0075】

【化30】

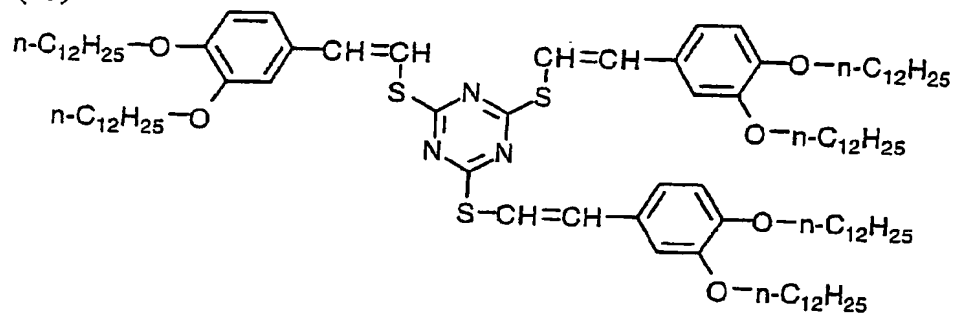
v- (12)



【0076】

【化31】

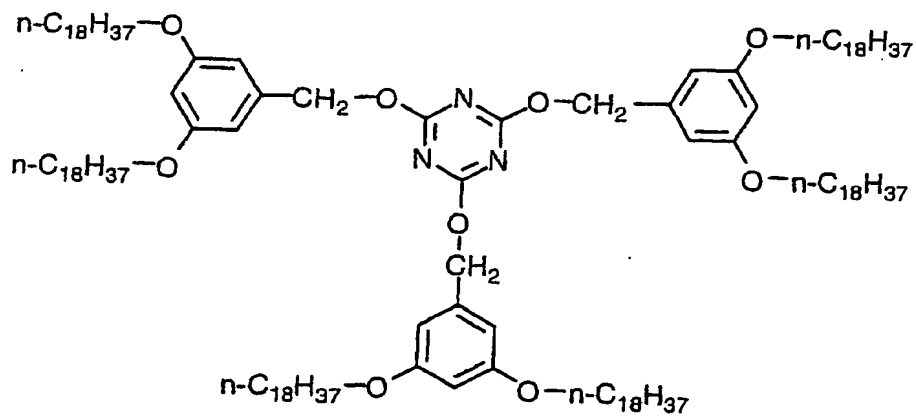
v- (13)



【0077】

【化 3 2】

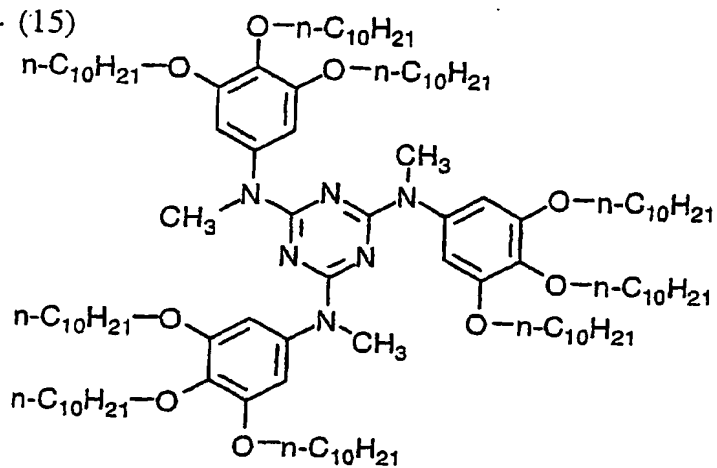
v- (14)



【0 0 7 8】

【化 3 3】

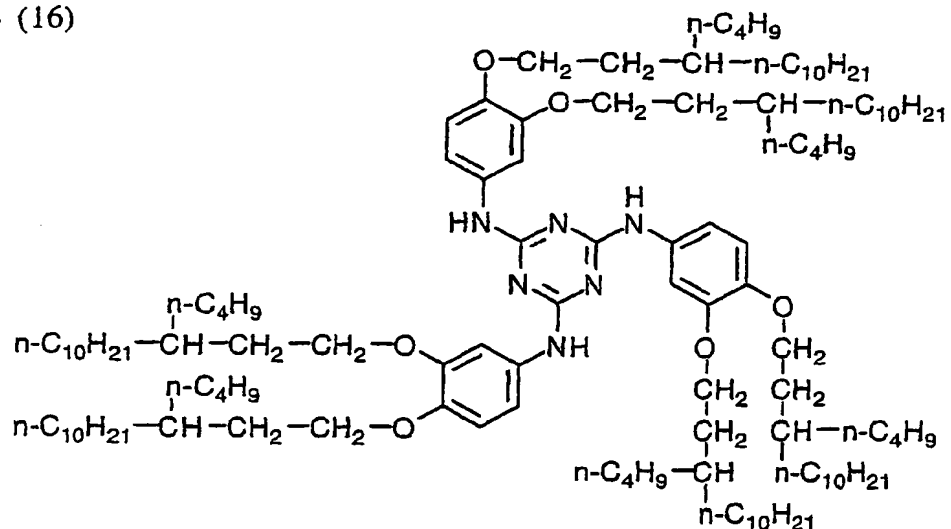
v- (15)



【0 0 7 9】

【化 3 4】

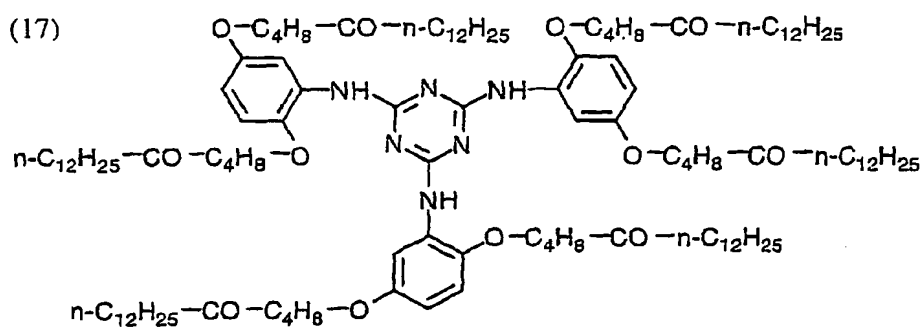
v- (16)



【0 0 8 0】

【化 3 5】

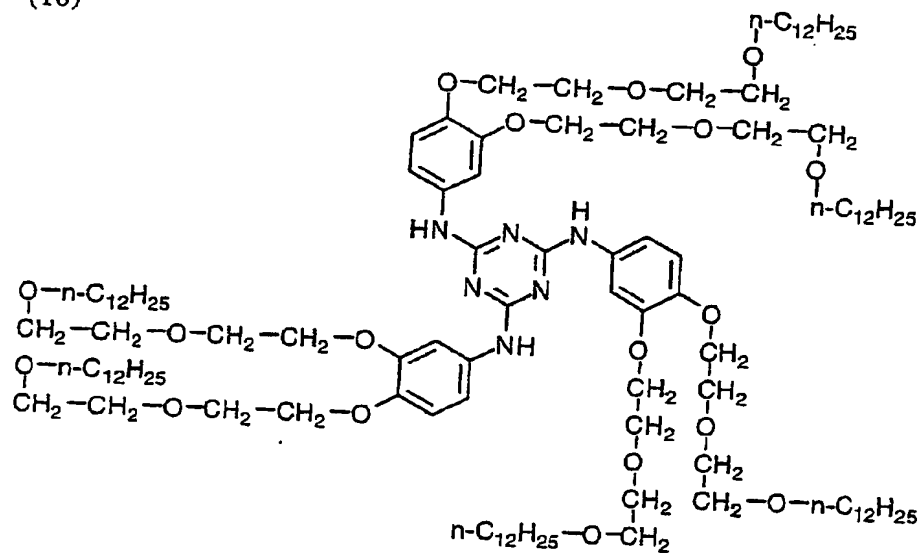
v- (17)



【0 0 8 1】

【化 3 6】

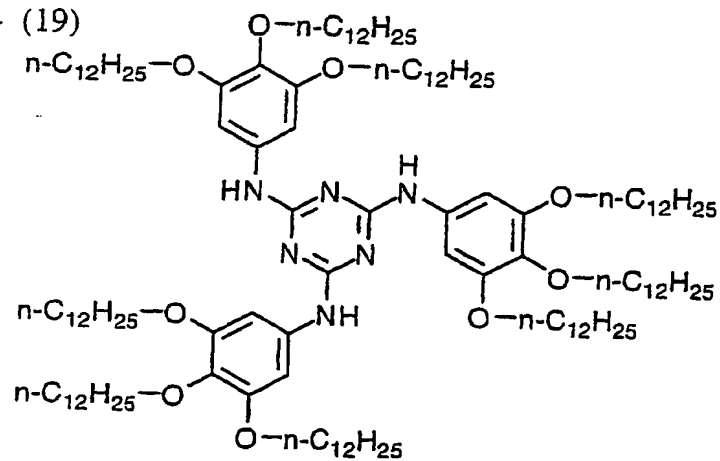
v- (18)



【0 0 8 2】

【化 3 7】

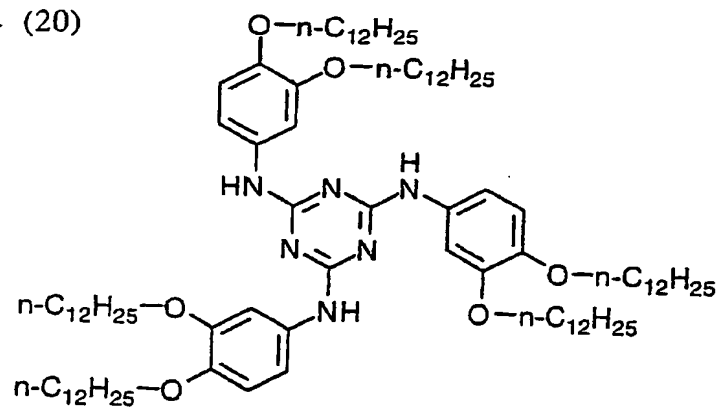
v- (19)



【0 0 8 3】

【化38】

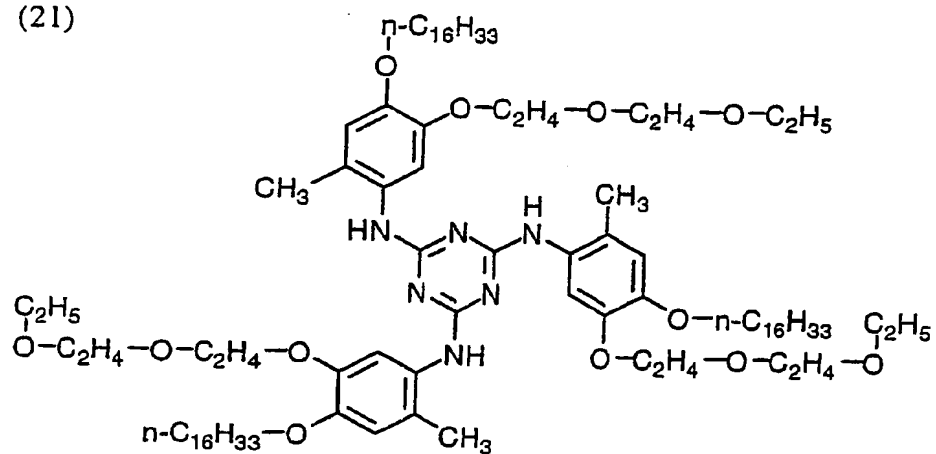
v- (20)



【0084】

【化39】

v- (21)



【0085】

[illegible]

【化 4 1】

v- (23)

Chemical structure of compound v- (23):

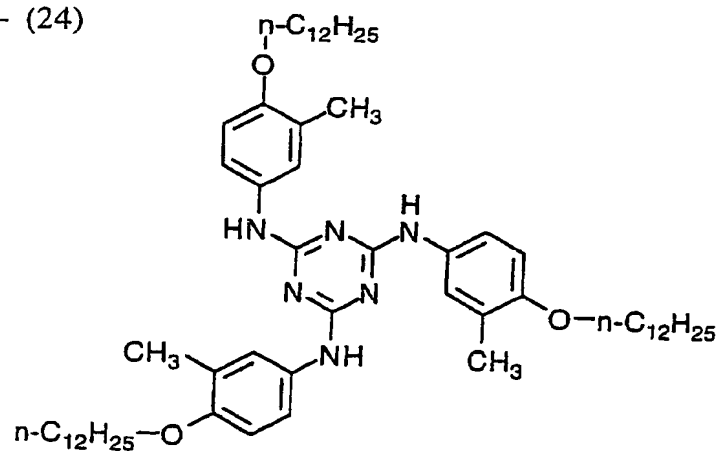
The structure shows a central 1,3,5-triazine ring. The substituents are:

- At position 2: NH group connected to a 4-(diethoxyethoxy)phenyl group.
- At position 4: NH group connected to a 3,5-bis(diethoxyethoxy)phenyl group.
- At position 6: NH group connected to a 2-(diethoxyethoxy)-4-(dodecyloxy)phenyl group.

出証特2003-3072295

【化 4 2】

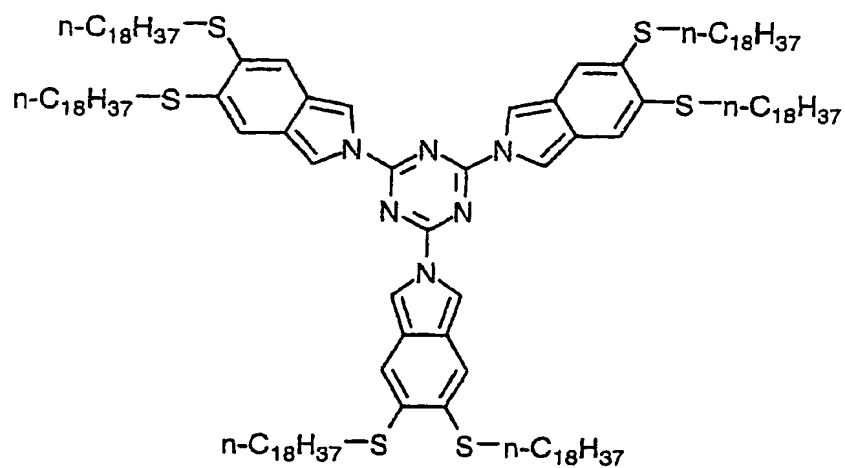
v- (24)



【0088】

【化 4 3】

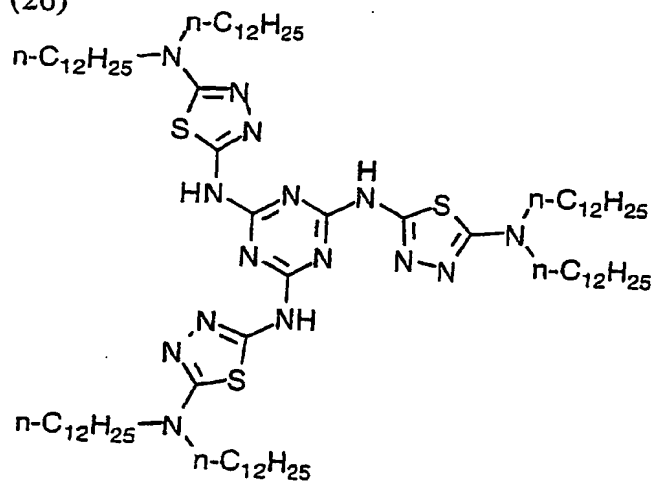
v- (25)



【0089】

【化 4 4】

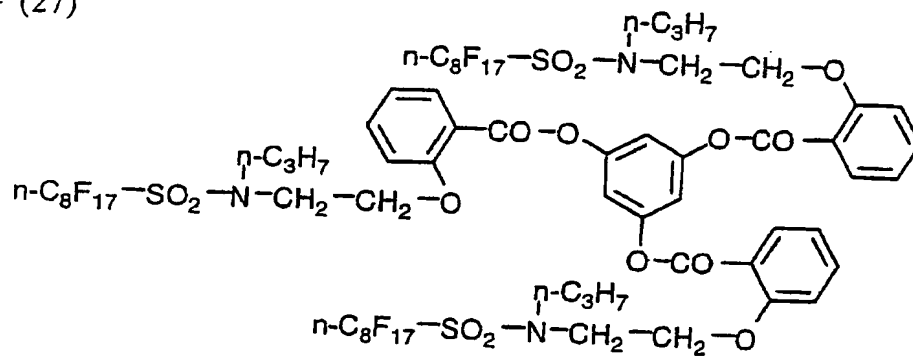
v- (26)



【0090】

【化 4 5】

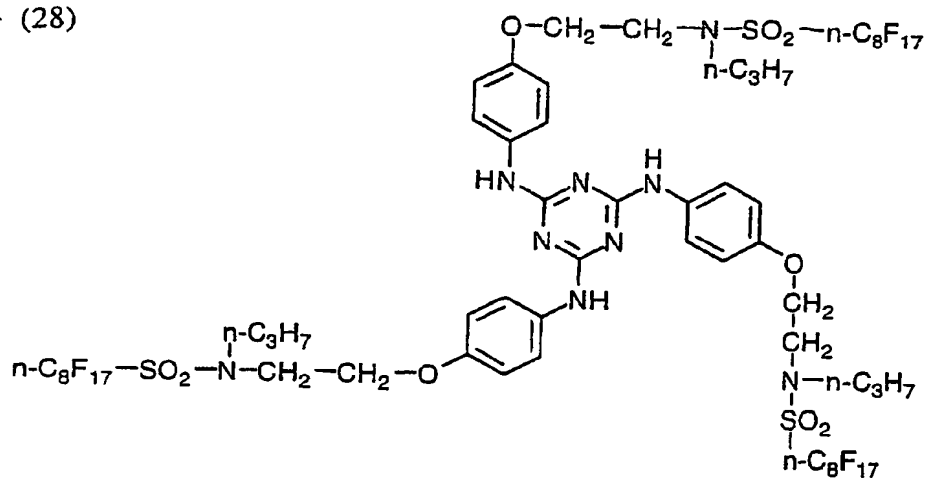
v- (27)



【0091】

【化 4 6】

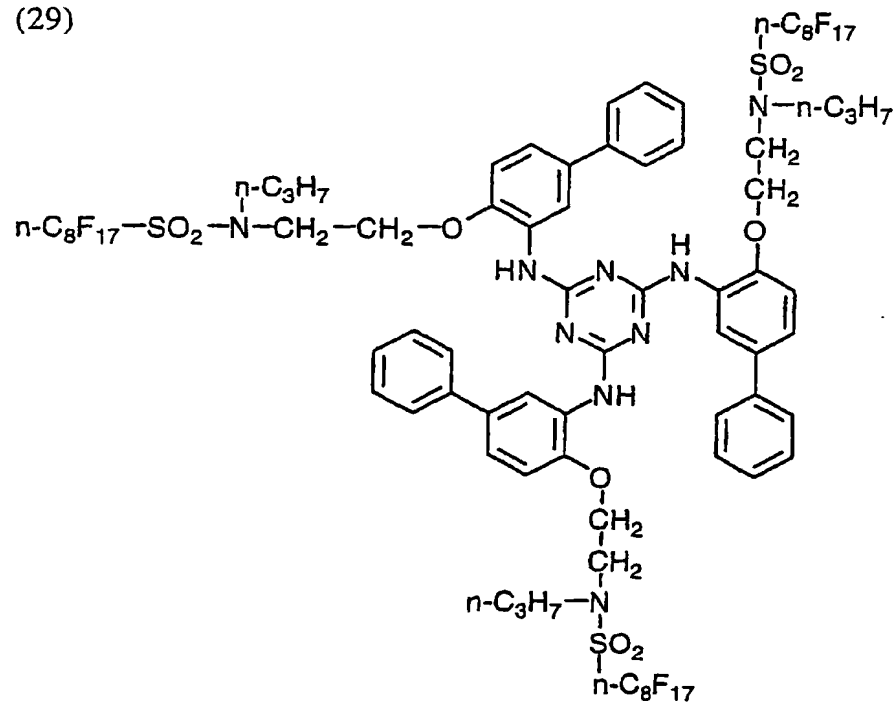
v- (28)



【0 0 9 2】

【化 4 7】

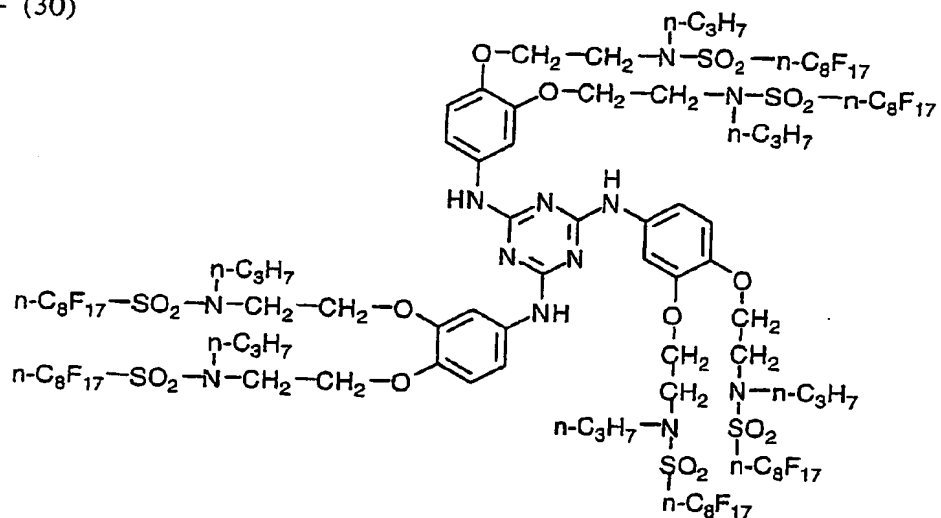
v- (29)



【0 0 9 3】

【化 48】

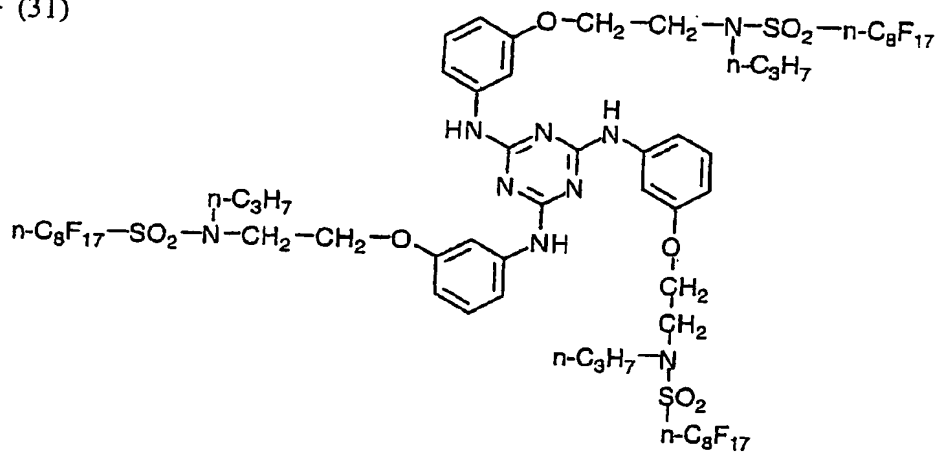
V- (30)



【0094】

【化 49】

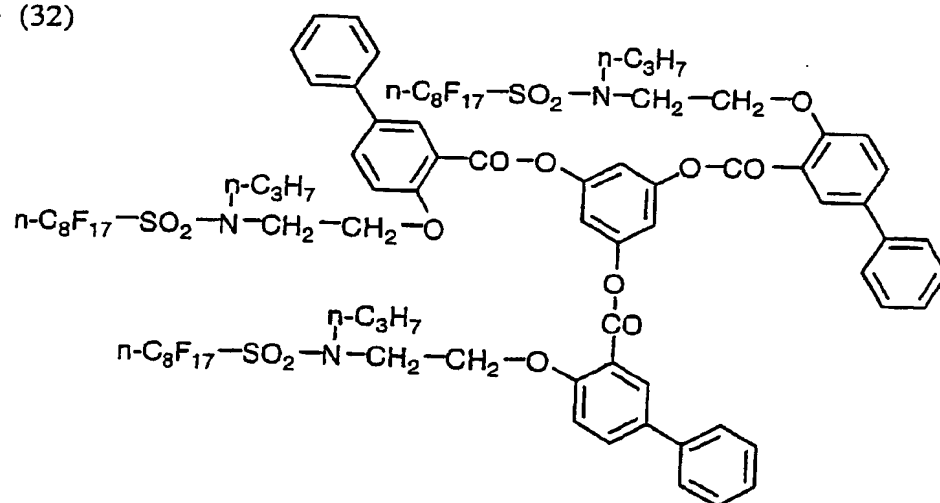
V- (31)



【0095】

【化50】

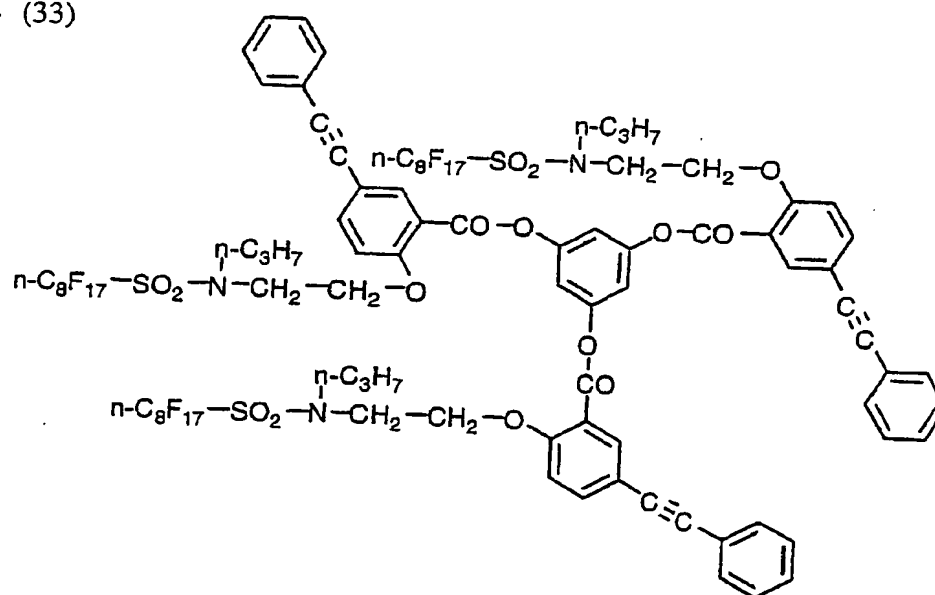
v- (32)



【0096】

【化51】

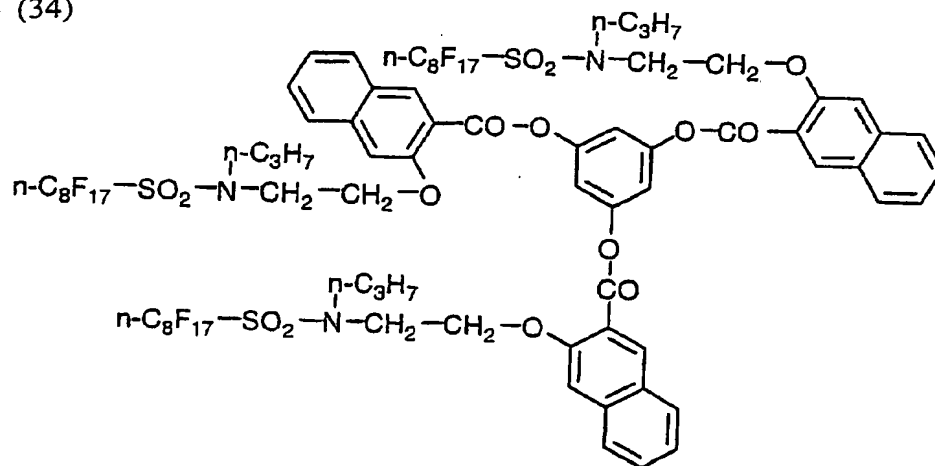
v- (33)



【0097】

【化 5 2】

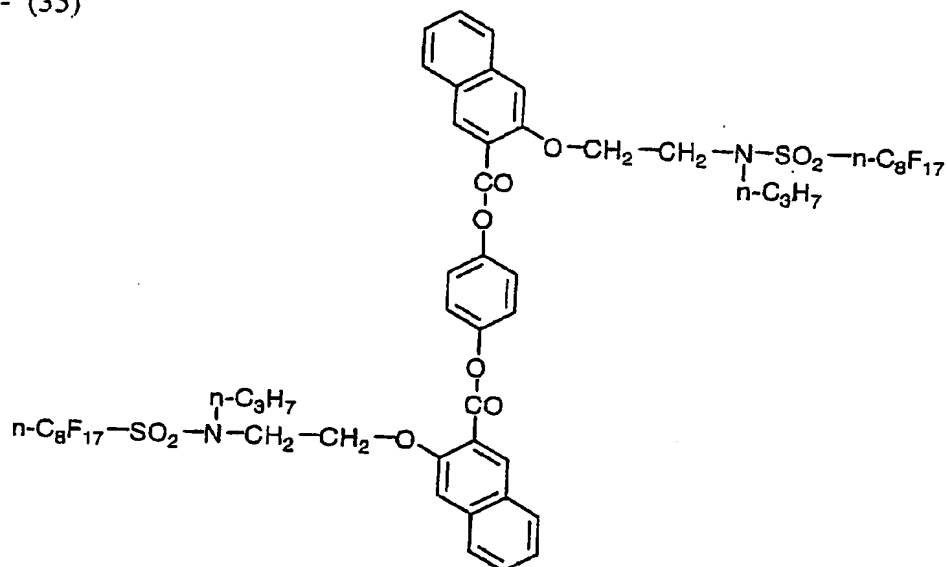
v- (34)



【0 0 9 8】

【化 5 3】

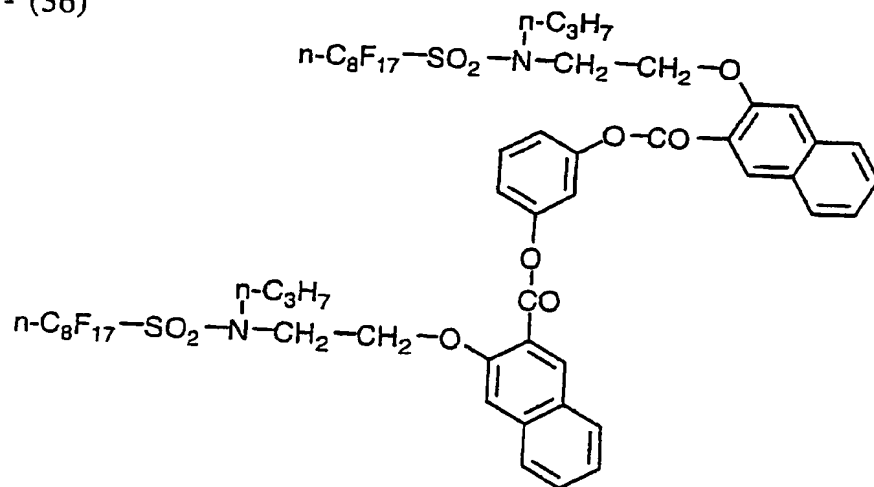
v- (35)



【0 0 9 9】

【化54】

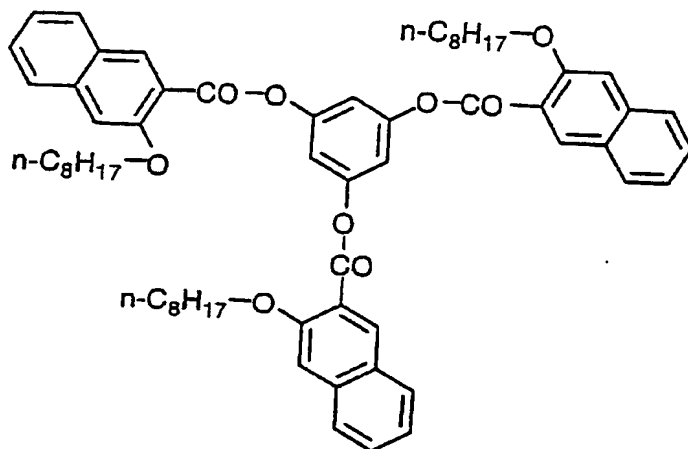
v- (36)



【0100】

【化55】

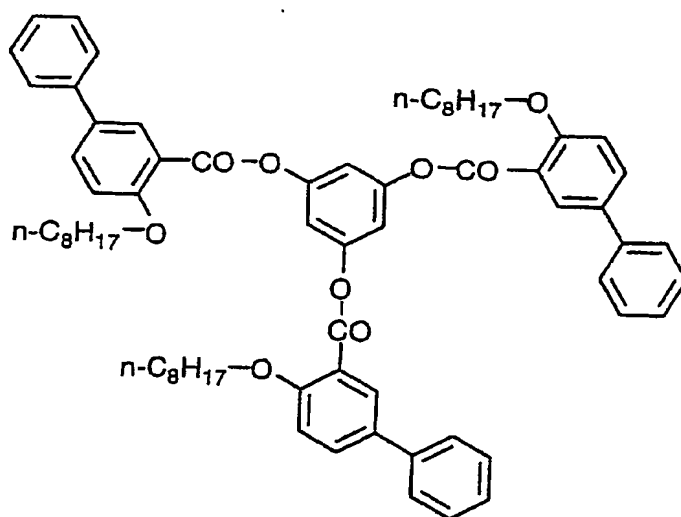
v- (37)



【0101】

【化 56】

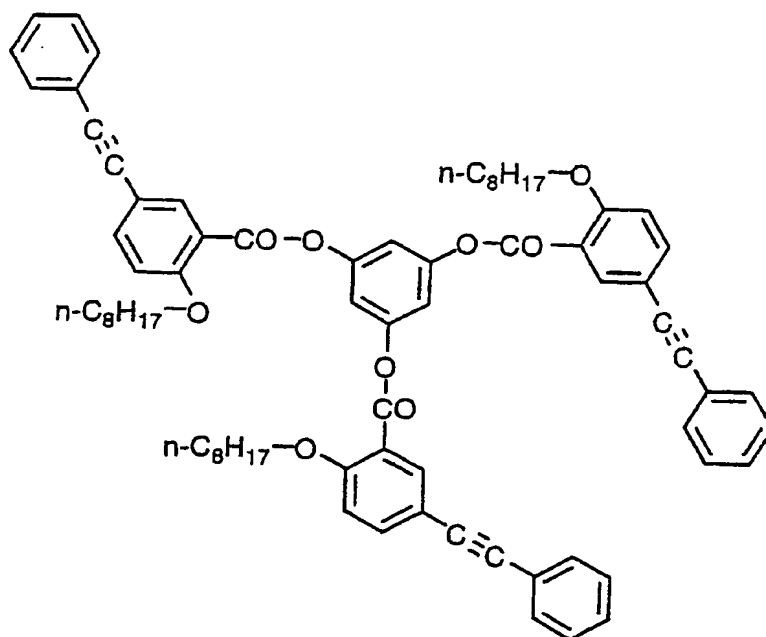
v- (38)



【0102】

【化 57】

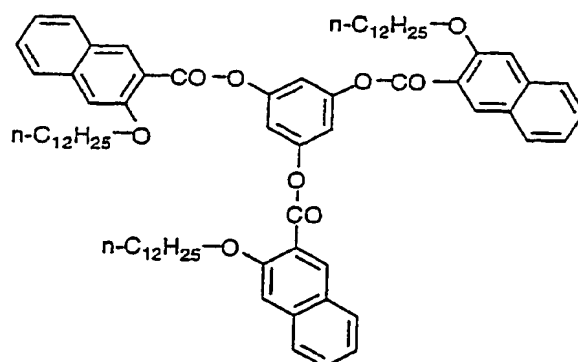
v- (39)



【0103】

【化 58】

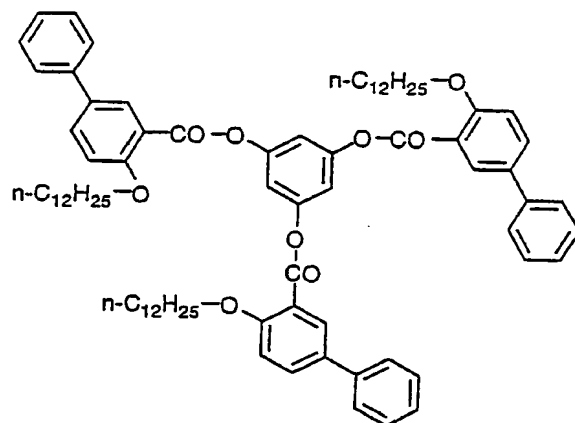
V- (40)



【0104】

【化 59】

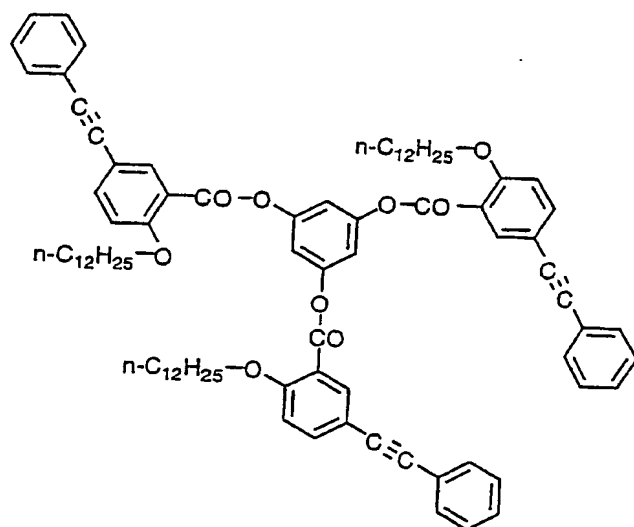
V- (41)



【0105】

【化60】

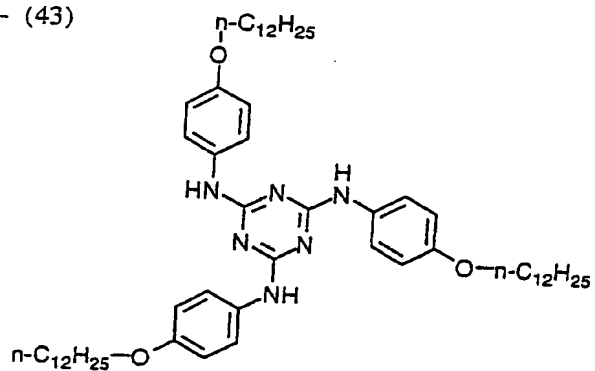
V- (42)



【0106】

【化61】

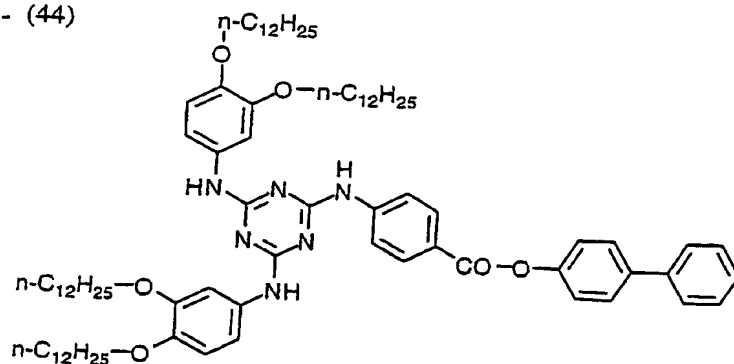
V- (43)



【0107】

【化 6 2】

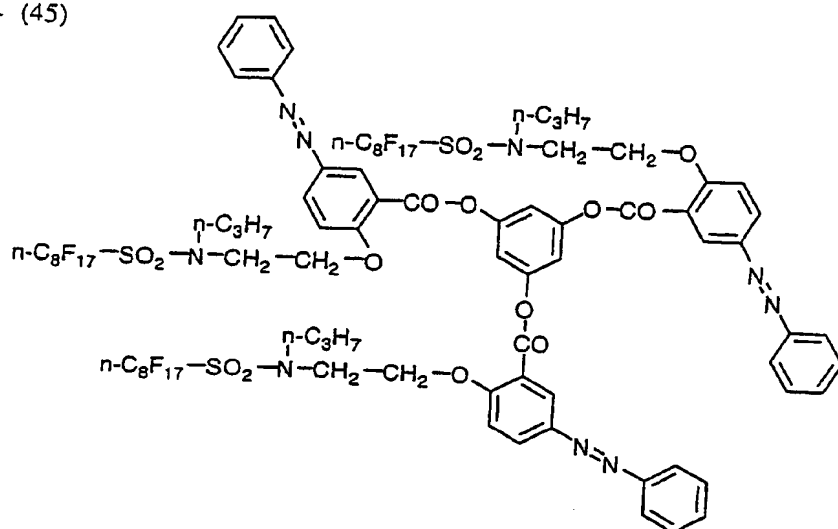
V- (44)



【0108】

【化 6 3】

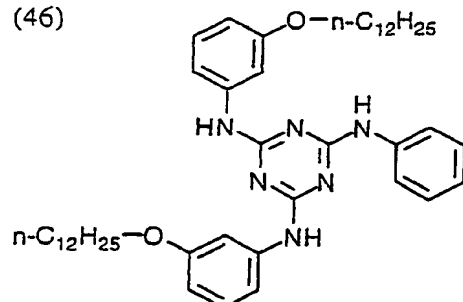
V- (45)



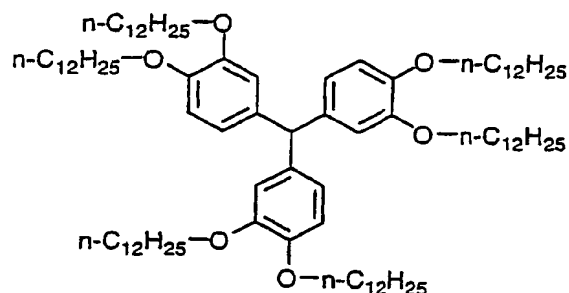
【0109】

【化 64】

V- (46)



V- (47)



【0110】

[配向膜]

棒状液晶性化合物を配向させるためには配向膜を用いることが好ましい。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェット法（LB膜）による有機化合物（例えば、 ω -トリコ酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアシル酸メチルなど）の累積のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより実施することができる。通常、ラビング処理された配向膜上に液棒状液晶性化合物を含む液晶層を形成すると、ラビング処理を行った方向に応じ

て棒状液晶性化合物が配向する。従って、ラビング処理を行う角度を変えることにより棒状液晶性化合物の配向方向を制御することができる。本発明において、ラビング軸に沿って棒状液晶性化合物を水平配向させる配向膜を用いる場合は、各々の配向膜のラビング軸を、それぞれ長手方向に対して左手 30° および右手 30° とするのが好ましい。

【0111】

配向膜を形成するポリマーの種類は、液晶性化合物の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。液晶化合物を水平に配向させるためには配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向用ポリマー）を用いる。具体的なポリマーの種類については液晶セルまたは光学補償シートについて種々の文献に記載がある。いずれの配向膜においても、液晶化合物と透明支持体の密着性を改善する目的で、重合性基を有する材料を用いることが好ましい。重合性基は、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を導入するか、あるいは、環状基の置換基として導入することができる。界面で液晶性化合物と化学結合を形成する配向膜を用いることがより好ましく、かかる配向膜としては特開平9-152509号公報に記載されている。

【0112】

配向膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

なお、配向膜を用いて棒状液晶性化合物を配向させてから、その配向状態のまま棒状液晶性化合物を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層のみを透明支持体上に転写してもよい。配向状態の固定された棒状液晶性化合物は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。また、透明支持体上に光学異方性層を形成し、その上にさらに光学異方性層を形成する際は、下方の光学異方性層の表面に直接ラビング処理を施して、その上に、棒状液晶性化合物を塗布し、所望の方向に棒状液晶性化合物を水平配向させることもできる。そのため、本発明の位相差板では、配向膜は（位相差板の製造において必須ではあるが）必須ではない。

【0113】

〔透明支持体〕

透明支持体としては、波長分散が小さいポリマーフィルムを用いることが好ましい。透明支持体は、光学異方性が小さいことが好ましい。支持体が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。波長分散が小さいとは、具体的には、 $R_e 400 / R_e 700$ の比が1.2未満であることが好ましい。光学異方性が小さいとは、具体的には、面内レターデーション (R_e) が20 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがさらに好ましい。長尺状の透明支持体は、ロール状の形状を有し、ロール状の透明支持体を用いて、光学異方性層を積層してから、必要な大きさに切断することが好ましい。ポリマーの例には、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートが含まれる。セルロースエステルが好ましく、アセチルセルロースがさらに好ましく、トリアセチルセルロースが最も好ましい。ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明支持体の厚さは、20～500 μm であることが好ましく、50～200 μm であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層（接着層、垂直配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。

【0114】

〔円偏光板〕

本発明の位相差板は、反射型液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板として、特に有利に用いることができる。 $\lambda/4$ 板は、一般に偏光膜と組み合わせた円偏光板として使用される。よって、位相差板と偏光膜とを組み合わせた円偏光板として構成しておくと、容易に反射型液晶表示装置のような用途とする装置に組み込むことができる。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製

造する。

【0115】

本発明では、フィルムの長手方向と実質的に左手 45° または右手 45° の方向に透過軸を有する偏光膜（以下、「 45° 偏光膜」という）を用いる。延伸フィルムからなる偏光膜の透過軸は、延伸方向と実質的に一致するので、フィルムを長手方向に対して 45° の方向に延伸処理することで、 45° 偏光膜を作製することができる。 45° 偏光膜は以下に説明する斜め延伸方法によって作製することができる。

【0116】

[45° 偏光膜]

図3および図4に、ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の例が、概略平面図として示されている。

延伸方法は、(a)で示される原反フィルムを矢印(イ)方向に導入する工程、(b)で示される幅方向延伸工程、及び(c)で示される延伸フィルムを次工程、即ち(ロ)方向に送る工程を含む。以下「延伸工程」と称するときは、これらの(a)～(c)工程を含んだ延伸方法を行うための工程全体を指す。

フィルムは(イ)の方向から連続的に導入され、上流側から見て左側の保持手段にB1点で初めて保持される。この時点ではいまだ一方のフィルム端は保持されておらず、幅方向に張力は発生しない。つまり、B1点は該延伸工程の実質的な保持開始点（以下、「実質保持開始点」という）には相当しない。

該延伸工程では、実質保持開始点は、フィルム両端が初めて保持される点で定義される。実質保持開始点は、より下流側の保持開始点A1と、A1から導入側フィルムの中心線11（図3）または21（図4）に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡13（図3）または23（図4）と交わる点C1の2点で示される。

この点を起点とし、両端の保持手段を実質的に等速度で搬送すると、単位時間ごとにA1はA2, A3…Anと移動し、C1は同様にC2, C3…Cnに移動する。つまり同時点に基準となる保持手段が通過する点AnとCnを結ぶ直線が、その時点での延伸方向となる。

【0117】

該延伸工程では、図3、図4のように A_n は C_n に対し次第に遅れてゆくため、延伸方向は、搬送方向垂直から徐々に傾斜していく。該延伸工程の実質的な保持解除点（以下、「実質保持解除点」という）は、より上流で保持手段から離脱する C_x 点と、 C_x から次工程へ送られるフィルムの中心線12（図3）または22（図4）に略垂直に引いた直線が、反対側の保持手段の軌跡14（図3）または24（図4）と交わる点 A_y の2点で定義される。

最終的なフィルムの延伸方向の角度は、実質的な延伸工程の終点（実質保持解除点）での左右保持手段の行程差 $A_y - A_x$ （すなわち $|L_1 - L_2|$ ）と、実質保持解除点の距離 W （ C_x と A_y の距離）との比率で決まる。従って、延伸方向が次工程への搬送方向に対しなす傾斜角 θ は

$$\tan \theta = W / (A_y - A_x) \text{、即ち、}$$

$$\tan \theta = W / |L_1 - L_2|$$

を満たす角度である。

図3及び図4の上側のフィルム端は、 A_y 点の後も18（図3）または28（図4）まで保持されるが、もう一端が保持されていないため新たな幅方向延伸は発生せず、18および28は本発明の実質保持解除点ではない。

【0118】

以上のように、該延伸工程において、フィルムの両端にある実質保持開始点は、左右各々の保持手段への単純な噛み込み点ではない。該延伸工程の二つの実質保持開始点は、上記で定義したことをより厳密に記述すれば、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線がフィルムを保持する工程に導入されるフィルムの中心線と略直交している点であり、かつこれらの二つの保持点が最も上流に位置するものとして定義される。

同様に、該延伸工程において、二つの実質保持解除点は、左右いずれかの保持点と他の保持点とを結ぶ直線が、次工程に送りだされるフィルムの中心線と略直交している点であり、しかもこれら二つの保持点が最も下流に位置するものとして定義される。

ここで、略直交とは、フィルムの中心線と左右の実質保持開始点、あるいは実

質保持解除点を結ぶ直線が、 $90 \pm 0.5^\circ$ であることを意味する。

【0119】

テンター方式の延伸機を用いて該延伸工程のように左右の行程差を付けようとする場合、レール長などの機械的制約により、しばしば保持手段への噛み込み点と実質保持開始点に大きなずれが生じたり、保持手段からの離脱点と実質保持解除点に大きなずれが生ずることがあるが、上記定義する実質保持開始点と実質保持解除点間の工程が式(1)の関係を満たしていれば該延伸工程の目的は達成される。

【0120】

上記において、得られる延伸フィルムにおける配向軸の傾斜角度は、(c)工程の出口幅 W と、左右の二つの実質的保持手段の行程差 $|L1-L2|$ の比率で制御、調整することができる。

偏光板、位相差膜では、しばしば長手方向に対し 45° 配向したフィルムが求められる。この場合、 45° に近い配向角を得るために、下記式(2)を満たすことが好ましく、

$$\text{式(2)} \quad 0.9W < |L1-L2| < 1.1W$$

さらに好ましくは、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$\text{式(3)} \quad 0.97W < |L1-L2| < 1.03W$$

【0121】

具体的な延伸工程の構造は、式(1)を満たす限り、図3～8に例示するように、設備コスト、生産性を考慮して任意に設計できる。

【0122】

延伸工程へのフィルム導入方向(イ)と、次工程へのフィルム搬送方向(ロ)のなす角度は、任意の数値が可能であるが、延伸前後の工程を含めた設備の総設置面積を最小にする観点からは、この角度は小さい方がよく、 3° 以内が好ましく、 0.5° 以内がさらに好ましい。例えば図3、図6に例示するような構造で、この値を達成することができる。

このようにフィルム進行方向が実質的に変わらない方法では、保持手段の幅を

拡大するのみでは、偏光板、位相差膜として好ましい長手方向に対して 45° の配向角を得るのは困難である。そこで、図3の如く、一旦延伸した後、収縮させる工程を設けることで、 $|L1-L2|$ を大きくすることができる。

延伸率は1.1～10.0倍が望ましく、より望ましくは2～10倍であり、その後の収縮率は10%以上が望ましい。また、図6に示すように、延伸－収縮を複数回繰り返すことも、 $|L1-L2|$ を大きくできるため好ましい。

【0123】

また、延伸工程の設備コストを最小に抑える観点からは、保持手段の軌跡の屈曲回数、屈曲角度は小さい程良い。この観点からは、図4、図5、図7に例示する如くフィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、 $20\sim70^\circ$ 傾斜するようにフィルム進行方向をフィルム両端を保持させた状態で屈曲させることが好ましい。

【0124】

該延伸工程において両端を保持しつつ張力を付与しフィルムを延伸する装置としては、いわゆる図3～図7のようなテンター装置が好ましい。また、従来型の2次元的なテンターの他に、図8のように螺旋状に両端の把持手段に行路差を付ける延伸工程を用いることもできる。

【0125】

テンター型の延伸機の場合、クリップが固定されたチェーンがレールに沿って進む構造が多いが、該延伸工程のように左右不均等な延伸方法をとると、結果的に図3及び4に例示される如く、工程入口、出口でレールの終端がずれ、左右同時に噛み込み、離脱をしなくなることがある。この場合、実質工程長 $L1$ 、 $L2$ は、上に述べたように単純な噛み込み－離脱間の距離ではなく、既に述べたように、あくまでフィルムの両端を保持手段が保持している部分の行程長である。

【0126】

延伸工程出口でフィルムの左右に進行速度差があると、延伸工程出口におけるシワ、寄りが発生するため、左右のフィルム把持手段の搬送速度差は、実質的に同速度であることが求められる。速度差は好ましくは1%以下であり、さらに好ましくは0.5%未満であり、最も好ましくは0.05%未満である。ここで述

べる速度とは、毎分当りに左右各々の保持手段が進む軌跡の長さのことである。一般的なテンター延伸機等では、チェーンを駆動するスプロケット歯の周期、駆動モータの周波数等に応じ、秒以下のオーダーで発生する速度ムラがあり、しばしば数%のムラを生ずるが、これらは本発明で述べる速度差には該当しない。

【0127】

また、左右の行程差が生じるに従って、フィルムにシワ、寄りが発生する。この問題を解決するために、ポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させることが好ましい。揮発分を含有させる方法としては、フィルムをキャストし溶剤・水を含有させる、延伸前に溶剤・水などに浸漬・塗布・噴霧する、延伸中に溶剤・水を塗布することなどが上げられる。ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーフィルムは、高温高湿雰囲気下で水を含有するので、高湿雰囲気下で調湿後延伸、もしくは高湿条件下で延伸することにより揮発分を含有させることができる。これらの方法以外でも、ポリマーフィルムの揮発分を5%以上にさせることができれば、いかなる手段を用いても良い。

【0128】

好ましい揮発分率は、ポリマーフィルムの種類によって異なる。揮発分率の最大は、ポリマーフィルムの支持性を保つ限り可能である。ポリビニルアルコールでは揮発分率として10%~100%が好ましい。セルロースアシレートでは、10%~200%が好ましい。

【0129】

また、延伸ポリマーフィルムの収縮は、延伸時・延伸後のいずれの工程でも行って良い。フィルムを収縮させる手段としては、温度を掛けることにより、揮発分を除去する方法などが挙げられるが、フィルムを収縮させればいかなる手段を用いても良い。

【0130】

このように、

- (i) 少なくともフィルム幅方向に1.1~20.0倍に延伸し、
- (ii) フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差を1%以下とし、

(iii) フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向とフィルムの実質的延伸方向のなす角が、 $20 \sim 70^\circ$ 傾斜するようにフィルム進行方向をフィルム両端を保持させた状態で屈曲させ、

(iv) ポリマーフィルムの支持性を保ち、揮発分率が5%以上の状態を存在させて延伸、その後収縮させ揮発分率を低下させる、
ことからなる延伸方法が好ましい態様である。

【0131】

本発明で保持手段の軌跡を規制するレールには、しばしば大きい屈曲率が求められる。急激な屈曲によるフィルム把持手段同士の干渉、あるいは局所的な応力集中を避ける目的から、屈曲部では把持手段の軌跡が円弧を描くようにすることが望ましい。

【0132】

本発明で延伸の対象とするポリマーフィルムに関しては特に制限はなく、熱可塑性の適宜なポリマーからなるフィルムを用いることができる。ポリマーの例としては、PVA、ポリカーボネート、セルロースアシレート、ポリスルホン、などをあげることができる。

【0133】

延伸前のフィルムの厚味は特に限定されないが、フィルム保持の安定性、延伸の均質性の観点から、 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ が好ましく、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0134】

本発明の延伸フィルムは、各種用途に用いるが、長手方向に対し配向軸が傾いている特性より、偏光膜、または位相差膜として好適に用いられる。特に、配向軸の傾斜角度が長手方向に対し $40 \sim 50^\circ$ である偏光膜は、LCD用偏光板として好ましく用いられる。さらに好ましくは $44 \sim 46^\circ$ である。

【0135】

ここに述べた方法を偏光フィルムの製造に用いる場合、ポリマーとしてはPVAが好ましく用いられる。PVAは通常、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエー

テル類のように酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

【0136】

PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から80～100mol%が好ましく、90～100mol%が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、1000～10000が好ましく、1500～5000が特に好ましい。

【0137】

PVAを染色して偏光膜が得られるが、染色工程は気相または液相吸着により行われる。液相で行う場合の例として、ヨウ素を用いる場合には、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液にPVAフィルムを浸漬させて行われる。ヨウ素は0.1～20g/L、ヨウ化カリウムは1～100g/L、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は1～100が好ましい。染色時間は30～5000秒が好ましく、液温度は5～50℃が好ましい。染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。染色工程は、延伸工程の前後いずれに置いても良いが、適度に膜が膨潤され延伸が容易になることから、延伸工程前に液相で染色することが特に好ましい。

【0138】

ヨウ素の他に二色性色素で染色することも好ましい。二色性色素の具体例としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。又、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されていることが好ましい。二色性分子の具体例としては、例えばシー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ72、シー・アイ・ダイレクト・レッド39、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド83、シー・アイ・ダ

イレクト、レッド 89、シー、アイ、ダイレクト、バイオレット 48、シー、アイ、ダイレクト、ブルー 67、シー、アイ、ダイレクト、ブルー 90、シー、アイ、ダイレクト、グリーン 59、シー、アイ、アシッド、レッド 37 等が挙げられ、さらに特開平 1-161202 号、特開平 1-172906 号、特開平 1-172907 号、特開平 1-183602 号、特開平 1-248105 号、特開平 1-265205 号、特開平 7-261024 号、の各公報記載の色素等が挙げられる。これらの二色性分子は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。これらの二色性分子は 2 種以上を配合することにより、各種の色相を有する偏光子を製造することができる。偏光素子または偏光板として透過軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）や黒色を呈するように各種の二色性分子を配合したものが単板透過率、偏光率とも優れており好ましい。

【0139】

PVA を延伸して偏光膜を製造する過程では、PVA に架橋させる添加物を用いることが好ましい。特に本発明の斜め延伸法を用いる場合、延伸工程出口で PVA が十分に硬膜されていないと、工程のテンションで PVA の配向方向がずれてしまうことがあるため、延伸前工程あるいは延伸工程で架橋剤溶液に浸漬、または溶液を塗布して架橋剤を含ませるのが好ましい。架橋剤としては、米国再発行特許第 232897 号に記載のものが使用できるが、ホウ酸類が最も好ましく用いられる。

【0140】

また、PVA、ポリ塩化ビニルを脱水、脱塩素することによりポリエーテル構造をつくり、共役二重結合により偏光を得るいわゆるポリビニレン系偏光膜の製造にも、本発明の延伸法は好ましく用いることができる。

【0141】

前記斜め延伸方法によって製造された偏光膜は、そのままの形態で偏光板として本発明の位相差板に用いることもできるが、両面あるいは片面に保護フィルムを貼り付けた形態のものを偏光板として用いるのが好ましい。保護フィルムの種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート

、セルロースプロピオネート等のセルロースエステル類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができるが、保護フィルムのレターデーション値が一定値以上であると、透過軸と保護フィルムの配向軸が斜めにずれているため、直線偏光が楕円偏光に変化し、好ましくない。このため保護フィルムのレターデーションは低いことが好ましい。例えば、632.8 nmにおいて10 nm以下が好ましく、5 nm以下がさらに好ましい。このような低レターデーションを得るためには、保護フィルムとして使用するポリマーはセルローストリアセテートが特に好ましい。また、ゼオネックス、ゼオノア（共に日本ゼオン（株）製）、ARTON（JSR（株）製）のようなポリオレフィン類も好ましく用いられる。その他、例えば特開平8-110402あるいは特開平11-293116に記載されているような非複屈折性光学樹脂材料が挙げられる。

【0142】

偏光膜と保護層との接着剤は特に限定されないが、PVA系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等の変性PVAを含む）やホウ素化合物水溶液等が挙げられ、中でもPVA系樹脂が好ましい。接着剤層厚みは乾燥後に0.01～10 μm が好ましく、0.05～5 μm が特に好ましい。

【0143】

図9に従来の偏光板打ち抜きの例を、図10に本発明の偏光板打ち抜きする例を示す。従来の偏光板は、図9に示されるように、偏光の吸収軸71すなわち延伸軸が長手方向72と一致しているのに対し、本発明の偏光板は、図10に示されるように、偏光の吸収軸81すなわち延伸軸が長手方向82に対して45°傾斜しており、この角度がLCDにおける液晶セルに貼り合わせる際の偏光板の吸収軸と、液晶セル自身の縦または横方向とのなす角度に一致しているため、打ち抜き工程において斜めの打ち抜きは不要となる。しかも図10からわかるように、本発明の偏光板は切断が長手方向に沿って一直線であるため、打ち抜かず長手方向に沿ってスリットすることによっても製造可能であるため、生産性も格段に優れている。

【0144】

本発明に用いる偏光板は、液晶表示装置のコントラストを高める観点から、透過率は高い方が好ましく、偏光度は高い方が好ましい。透過率は好ましくは550nmで30%以上が好ましく、40%以上がさらに好ましい。偏光度は550nmで95.0%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましく、特に好ましくは99.9%以上である。

【0145】

偏光膜は、一般に両側に保護膜を有するが、本発明では、本発明の位相差板を偏光膜の片側の保護膜として機能させることができる。45°偏光膜を用いて円偏光板を作製する場合、重ね合わせ方を変えることで容易に右および左円偏光板を作り分けることができる。

【0146】

[円偏光板の構成]

図11に本発明の円偏光板の一態様の概念図を示す。

図11に示す円偏光板は、本発明の位相差板に45°偏光膜Pおよび保護膜Gを積層した構成である。位相差板は、光学異方性層AおよびB（但し、図中には一層として示した）と、透明支持体Sとからなる。位相差板は、透明支持体Sの光学異方性層AおよびBが設けられていない側の面を、45°偏光膜Pに向けて積層されている。この構成において、前記位相差板は45°偏光膜Pの保護膜としても機能する。図4中に、透明支持体Sの長手方向sと、光学異方性層AおよびBの遅相軸aおよびbと、45°偏光膜Pの透過軸pとの関係を併せて示す。

【0147】

図11の円偏光板を表示装置に組み込む場合は、保護膜P側を表示面側にする（図中の矢印で示す方向が見る方向を示す）。図11の構成から得られる円偏光は右円偏光である。図11中、矢印方向から入射した光は、偏光膜P、光学異方性層AおよびBを順次通過することによって右円偏光となって出射する。

【0148】

本発明の円偏光板の他の構成を図12に示す。図12に示す円偏光板は、図11に示す円偏光板の保護膜Gと位相差板の位置を代えた構成であり、図12中下

方から、保護膜G、 45° 偏光膜P、透明支持体Sおよび光学異方性層A、Bを積層した構成である。かかる構成の円偏光板では、左円偏光が得られる。

この様に、 45° 偏光膜に、保護膜と位相差板を張り合わせる場合に、上下を入れ替えて張り合わせるだけで右円偏光と左円偏光を製造することができる。

【0149】

透明支持体とは別に保護膜を用いる場合は、保護膜として光学的等方性が高いセルロースエステルフィルム、特にトリアセチルセルロースフィルムを用いることが好ましい。

【0150】

広域帯 $\lambda/4$ とは、具体的には、波長450nm、550nmおよび650nmで測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも0.2~0.3の範囲内であることを意味する。レターデーション値/波長の値は、0.21~0.29の範囲内であることが好ましく、0.22~0.28の範囲内であることがより好ましく、0.23~0.27の範囲内であることがさらに好ましく、0.24~0.26の範囲内であることが最も好ましい。

【0151】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

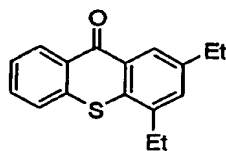
【0152】

【実施例1】

厚さ $80\mu\text{m}$ 、幅680mm、長さ500mmの光学的に等方性のトリアセチルセルロースフィルム（酢化度60.9%）を透明支持体として用いた。この透明支持体の両面をケン化処理した後、下記組成の配向膜塗布液を透明支持体の片面に連続的に塗布、乾燥し、厚さ $1\mu\text{m}$ の配向膜を形成した。次いで、透明支持体の長手方向に対し 30° の方向に連続的に配向膜上にラビング処理を実施した。

配向膜塗布液組成

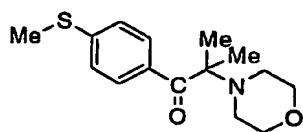
【化 6 6】



【0156】

光重合開始剤 (1)

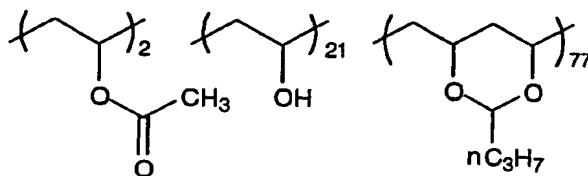
【化 6 7】



【0157】

添加剤 (1)

【化 6 8】



【0158】

作製した光学異方性層 (A) の遅相軸に対し 60° であり、且つ位相差板の長手方向に対し -30° になるように連続的に光学異方性層 (A) 上にラビング処理を施した。

【0159】

ラビング処理した光学異方性層 (A) の上に、下記の組成の塗布液を、バーコーターを用いて連続的に塗布、乾燥、および加熱 (配向熟成) し、さらに紫外線照射して厚さ $1.0 \mu\text{m}$ の光学異方性層 (B) を形成し、位相差板を作製した。光学異方性層 (B) の 550 nm の平均レターデーションは 134 nm であった。

。

光学異方性層 (B) 用塗布液組成

本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-2)	38.4 質量%
上記増感剤 (1)	0.38 質量%
上記光重合開始剤 (1)	1.15 質量%
式 (V) の例示化合物 V- (27)	0.06 質量%
メチルエチルケトン	60.0 質量%

【0160】

[実施例 2]

実施例 1 の光学異方性層 (A) および (B) の作製に用いた本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-2) を、本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-4) に替えた以外は、実施例 1 と同様にして位相差板を作製した。光学異方性層 (A) の 550 nm の平均レターデーションは 251 nm、光学異方性層 (B) の 550 nm の平均レターデーションは 135 nm であった。

[実施例 3]

実施例 1 の光学異方性層 (A) および (B) の作製に用いた本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-2) を、本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-15) に替えた以外は、実施例 1 と同様にして位相差板を作製した。光学異方性層 (A) の 550 nm の平均レターデーションは 250 nm、光学異方性層 (B) の 550 nm の平均レターデーションは 135 nm であった。

【0161】

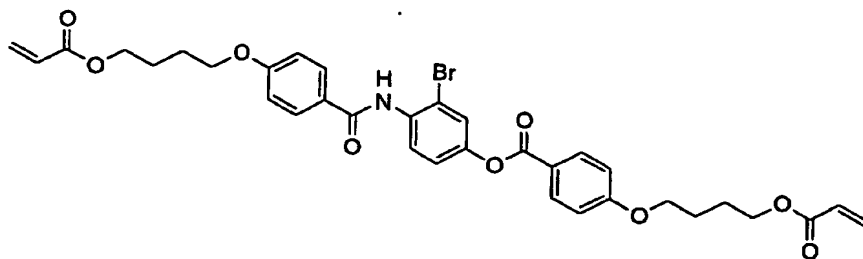
[比較例 1]

実施例 1 の光学異方性層 (A) および (B) で用いた本発明の棒状液晶性化合物 (例示化合物 I-2) を、下記の比較棒状液晶性化合物 (1) に替えて作製しようとしたが、光学異方性層用塗布液中で不溶解物が発生したため、下記の組成に変更した。それ以外は実施例 1 および 2 と同様にして位相差板を作製した。

【0162】

比較棒状液晶化合物 (1)

【化 69】



【0163】

光学異方性層 (A) 用塗布液組成

比較棒状液晶性化合物 (1)	14.5 質量%
上記増感剤 (1)	0.14 質量%
上記光重合開始剤 (1)	0.43 質量%
上記添加剤 (1)	0.14 質量%
グルタルアルデヒド	0.02 質量%
メチルエチルケトン	84.8 質量%

【0164】

光学異方性層 (B) 用塗布液組成

比較棒状液晶性化合物	14.5 質量%
上記増感剤 (1)	0.14 質量%
上記光重合開始剤	0.43 質量%
式 (V) の例示化合物 V- (27)	0.02 質量%
メチルエチルケトン	84.8 質量%

【0165】

[実施例 4]

PVA フィルムをヨウ素 2.0 g/L、ヨウ化カリウム 4.0 g/L の水溶液に 25℃ にて 240 秒浸漬し、さらにホウ酸 10 g/L の水溶液に 25℃ にて 60 秒浸漬後、図 4 の形態のテンター延伸機に導入し、5.3 倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図 4 の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら 80℃ 雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。延伸開始前の PVA フィルム

ムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。

左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムを中心線と次工程に送られるフィルムを中心線のなす角は、 46° であった。ここで $|L1-L2|$ は0.7m、 W は0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 A_x-C_x は、次工程へ送られるフィルムを中心線22に対し 45° 傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

【0166】

さらに、PVA（株）クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセート、レターデーション値3.0nm）と貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。

得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45° 傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。さらに図10の如く310×233mmサイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し 45° 吸収軸が傾斜した偏光板を得ることができた。

【0167】

次に、図13のように、上記で作製したヨウ素系偏光フィルム91の片面上に実施例1で作製した位相差板96を積層し、もう一方の面上にケン化処理した防眩性反射防止フィルム97を貼り合わせて、円偏光板92を作製した。位相差板96を実施例2、3および比較例1で作製した位相差板にそれぞれ代えた以外は、同様にして円偏光板93～95をそれぞれ作製した。いずれの円偏光板の作製においても、光膜と位相差板の長手方向が一致するように貼り合わせて、円偏光板を作製した。

【0168】

得られた円偏光板92～95の各々について、防眩性反射防止フィルム97側から光（測定波長は450nm、550nm、および650nm）を照射し、通過した光の位相差（レターデーション値： R_e ）を幅650mm、長さ1000mmの任意の20点を選んで測定し、その最大値、最小値でハラツキ幅を表した

。また、円偏光板に加工する前の位相差板を偏光顕微鏡下（100倍）で観察し、配向欠陥の数（10視野の平均）を調べた。結果を下記表に示す。

【0169】

【表1】

円偏光板 No.	位相差板 種類	Re(450nm)	Re(550nm)	Re(630nm)	欠陥の数
92	実施例1	110～113nm	133～137nm	142～146nm	1
93	実施例2	109～114nm	132～138nm	141～147nm	2
94	実施例3	110～114nm	133～137nm	141～147nm	1
95	比較例1	104～118nm	127～143nm	136～152nm	10以上
理想値		112.5nm	137.5nm	157.5nm	ゼロ

【0170】

表1に示すように、本発明の構成に従えば、面内のReのバラツキが少なく、かつ欠陥の少ない安定した円偏光板が作製できる。

【0171】

【実施例5】

（反射型液晶表示装置の作製）

市販の反射型液晶表示装置（「カラーザウルス MI-310」；シャープ（株）製）の偏光板と位相差板を剥ぎとり、代わりに実施例4で作製した円偏光板92～95をそれぞれ取り付けた。

作製した反射型液晶表示装置について、目視で評価したところ、いずれの円偏光板92～95を用いても、白表示、黒表示、そして中間調のいずれにおいても、色味がなく、ニュートラルグレーが表示されていることがわかった。

次に、測定機（EZcontrast160D、Eldim社製）を用いて反射輝度のコントラスト比を測定した。実施例2、3および4で作製した位相差板由来の円偏光板を用いたときの正面からのコントラスト比はそれぞれ10、9、10であり、実用的に十分なコントラスト比になっていた。一方、比較例1で作成した位相差板由来の円偏光板を用いたときの正面からのコントラスト比は面内でのバラツキが大

きく、6～10の値となった。

【0172】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、広幅化および薄層化が可能であるとともに、広幅化に伴う面状欠陥の発生が少ない位相差板および円偏光板を提供することができる。さらに、本発明によれば、位相差板と偏光膜とのロール to ロール方式を経由する方法により容易に作製可能な円偏光板を提供することができる。また、本発明によれば、画像表示装置に適用した場合に、表示画像の画質の向上に寄与する円偏光板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の位相差板の例を示す概略図である。

【図2】 本発明の円偏光板の例を示す概略図である。

【図3】 ポリマーフィルムを斜め延伸する本発明の方法の一例を示す概略平面図である。

【図4】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図5】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図6】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図7】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図8】 ポリマーフィルムを斜め延伸する方法の一例を示す概略平面図である。

【図9】 従来の偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図10】 本発明に用いられる45°偏光板を打ち抜く様子を示す概略平面図である。

【図11】 本発明の円偏光板の層構成の一例を示す概略断面図である。

【図12】 本発明の円偏光板の層構成の他の例を示す概略断面図である。

【図 13】 実施例 4 で作製した円偏光板の層構成を示す概略断面図である。

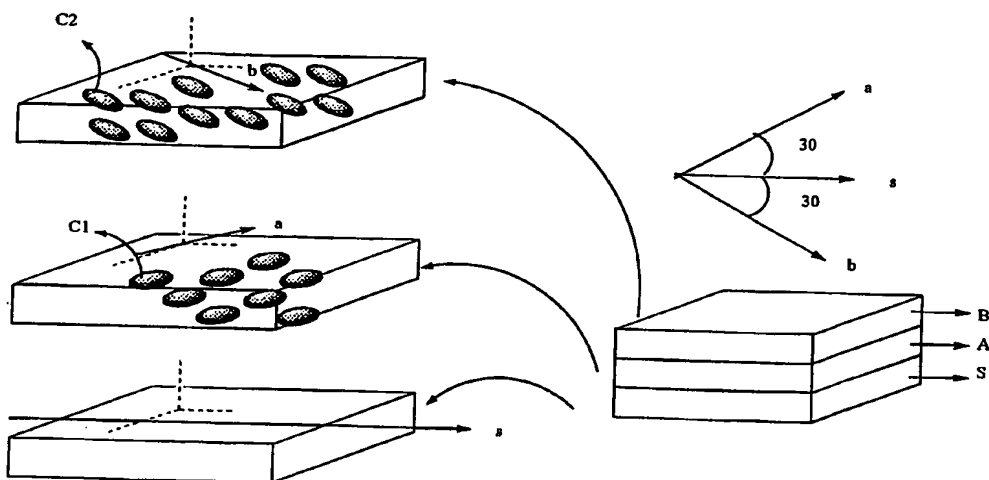
【符号の説明】

- S 透明支持体
- A 第 1 の光学異方性層
- B 第 2 の光学異方性層
- s 透明支持体の長手方向
- a 第一の光学異方性層の遅相軸
- b 第 2 の光学異方性層の遅相軸
- c 1 棒状液晶性化合物
- c 2 棒状液晶性化合物
- (イ) フィルム導入方向
- (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向
- (a) フィルムを導入する工程
- (b) フィルムを延伸する工程
- (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程
- A 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置 (実質保持開始点: 右)
- B 1 フィルムの保持手段への噛み込み位置 (左)
- C 1 フィルム延伸の起点位置 (実質保持開始点: 左)
- C x フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置 (実質保持解除点: 左)
-)
- A y フィルム延伸の終点基準位置 (実質保持解除点: 右)
- | L 1 - L 2 | 左右のフィルム保持手段の行程差
- W フィルムの延伸工程終端における実質幅
- θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角
- 1 1 導入側フィルムの中央線
- 1 2 次工程に送られるフィルムの中央線
- 1 3 フィルム保持手段の軌跡 (左)
- 1 4 フィルム保持手段の軌跡 (右)

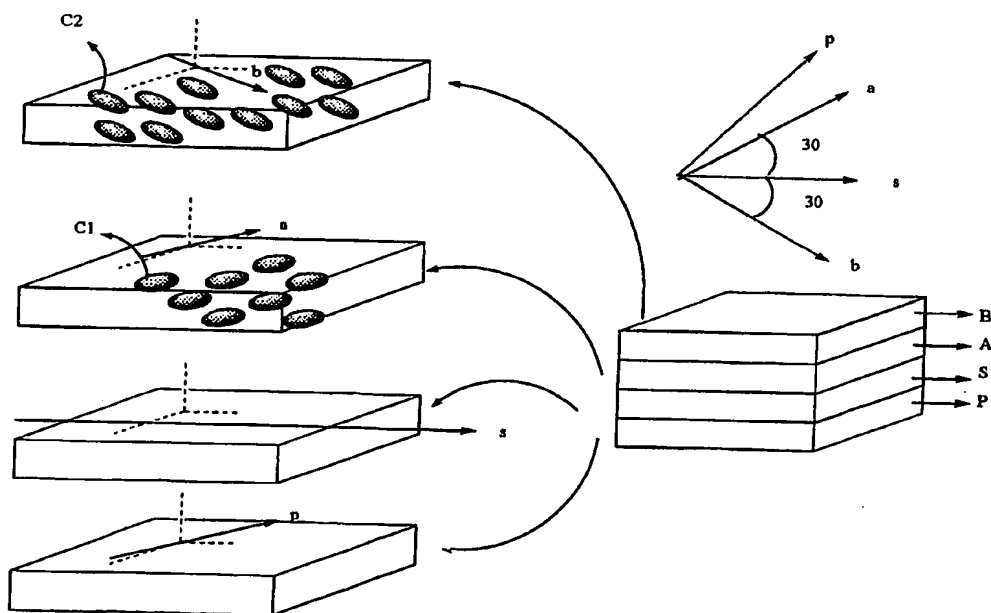
- 15 導入側フィルム
- 16 次工程に送られるフィルム
- 17、17' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点
- 18、18' 左右のフィルム保持手段からの離脱点
- 21 導入側フィルムの中央線
- 22 次工程に送られるフィルムの中央線
- 23 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 24 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 25 導入側フィルム
- 26 次工程に送られるフィルム
- 27、27' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点
- 28、28' 左右のフィルム保持手段からの離脱点
- 33、43、53、63 フィルム保持手段の軌跡（左）
- 34、44、54、64 フィルム保持手段の軌跡（右）
- 35、45、55、65 導入側フィルム
- 36、46、56、66 次工程に送られるフィルム
- 71 吸収軸（延伸軸）
- 72 長手方向
- 81 吸収軸（延伸軸）
- 82 長手方向
- 91 実施例4で作製した偏光膜
- 92 実施例1の位相差板を用いた円偏光板
- 96 実施例1で作製した位相差板
- 97 防眩性反射防止フィルム

【書類名】 図面

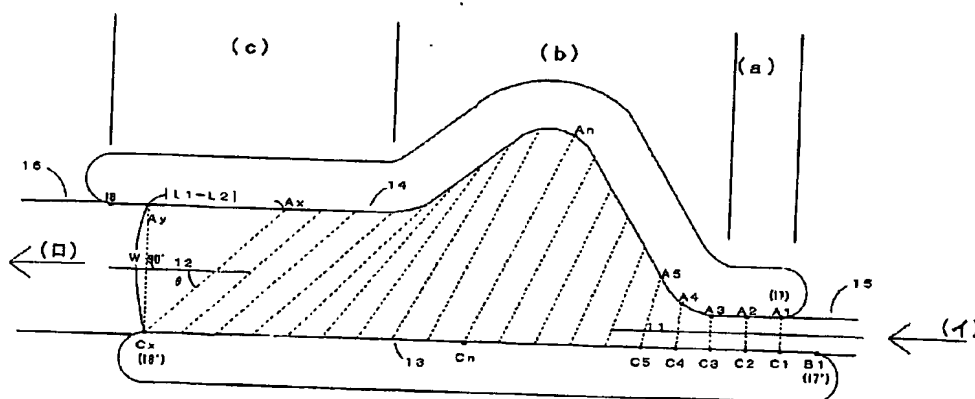
【図1】



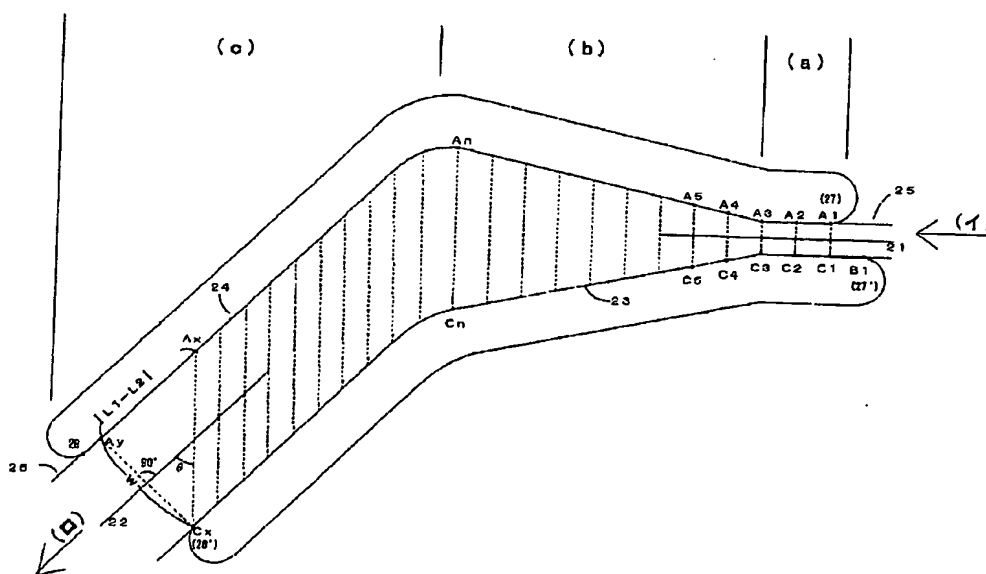
【図2】



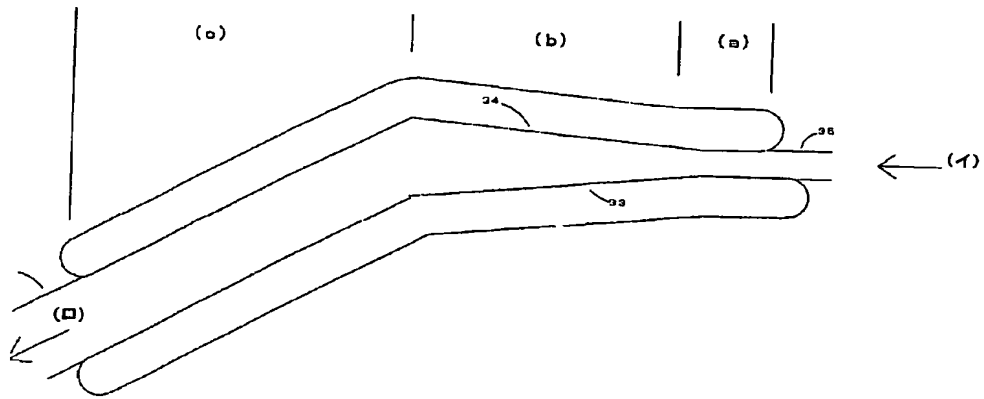
【図 3】



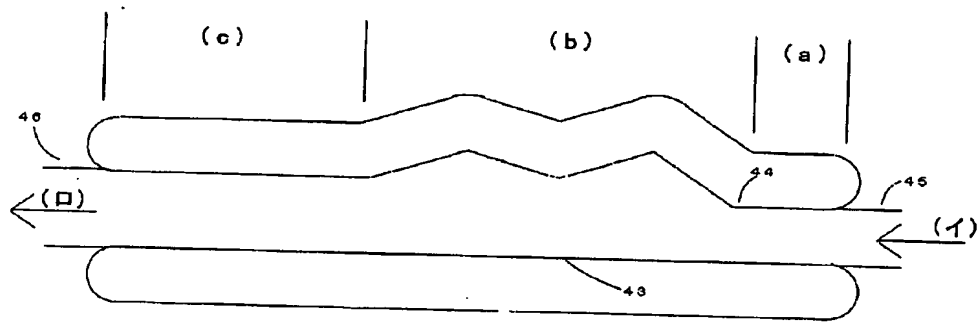
【図 4】



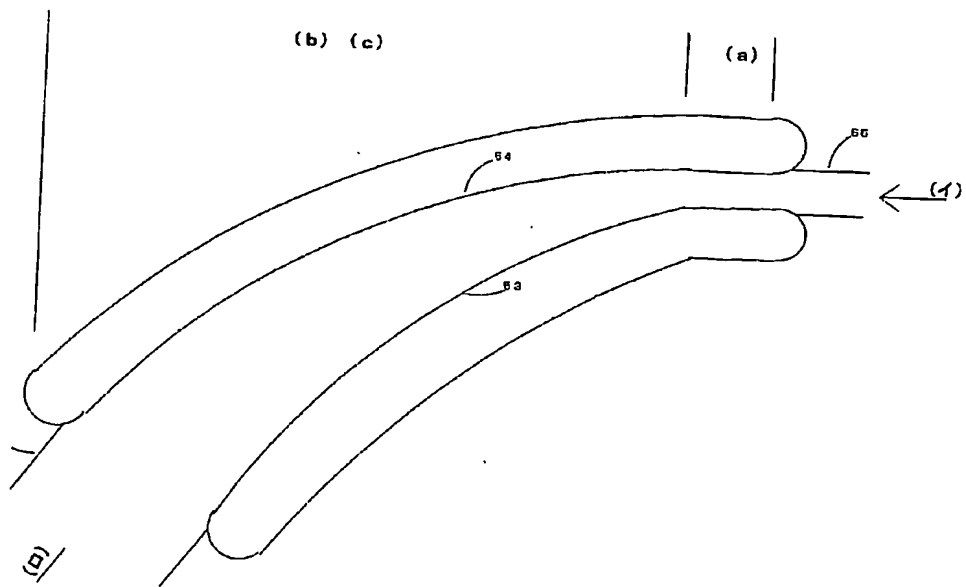
【図5】



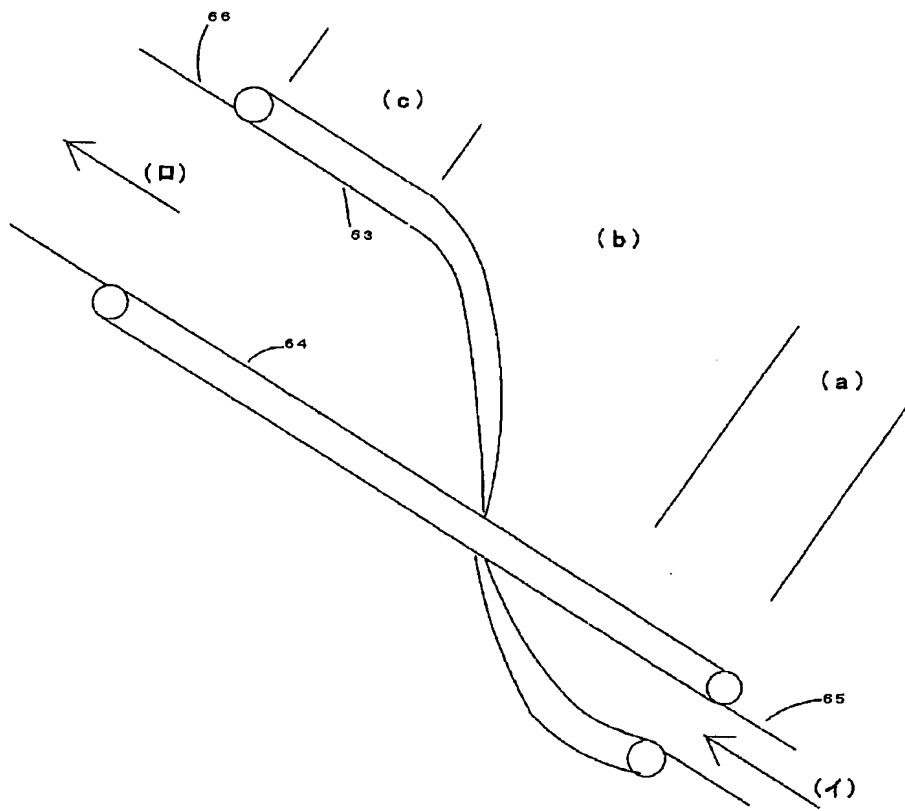
【図6】



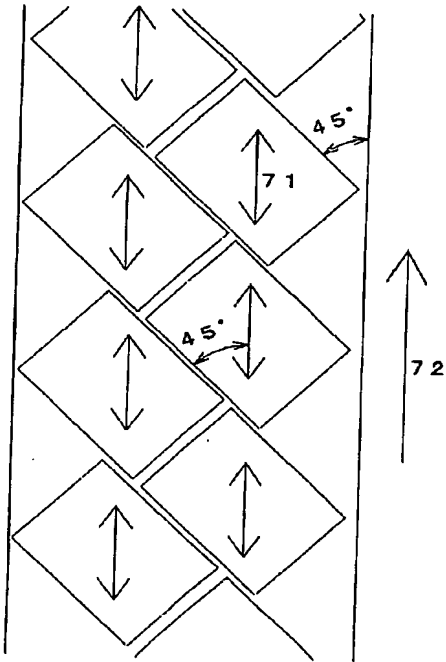
【図 7】



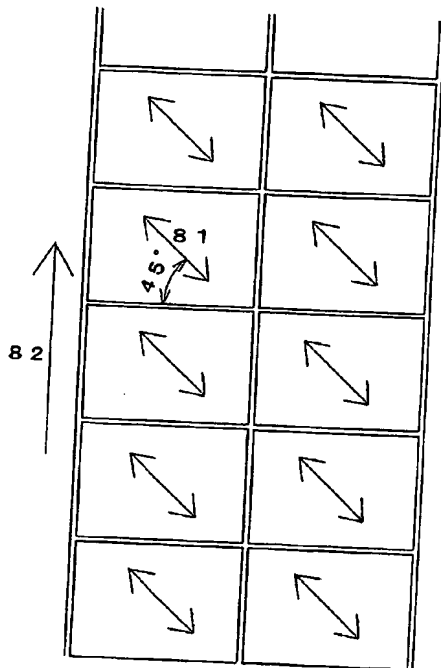
【図 8】



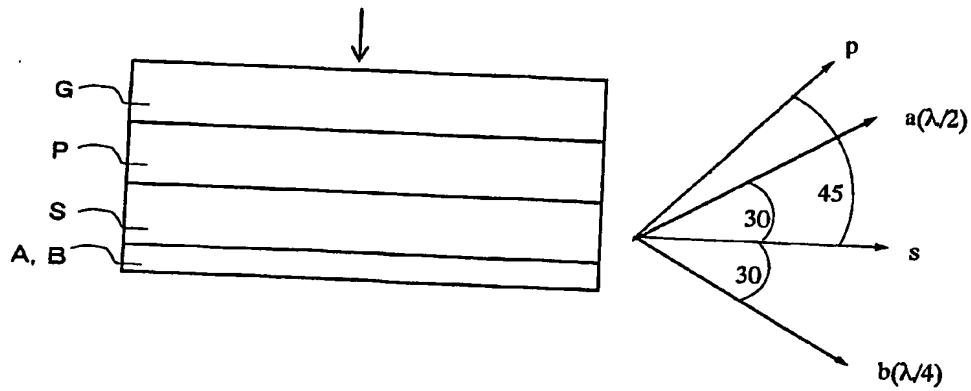
【図9】



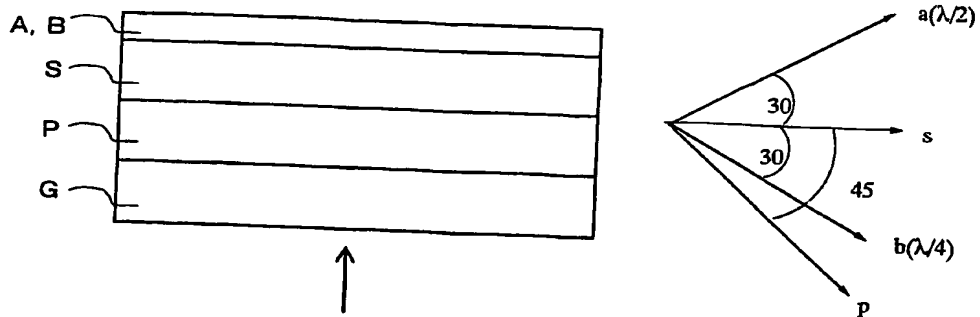
【図 10】



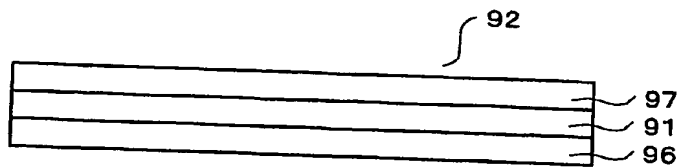
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広幅化および薄層化が可能であるとともに、面内欠陥の少ない位相差板および円偏光板を提供する。

【解決手段】 透明支持体、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第1および第2の光学異方性層を有し、前記第1および前記第2の光学異方性層の棒状液晶性化合物の少なくとも一方が式 $Q^1-L^1-A^1-L^3-M-L^4-A^2-L^2-Q^2$ で表される化合物であり、前記第1の光学異方性層の測定波長550nmにおける位相差が実質的に π であり、前記第2の光学異方性層の測定波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ であり、且つ前記第2の光学異方性層の面内の遅相軸と前記第1の光学異方性層の面内の遅相軸との角度が実質的に 60° である位相差板および該位相差板と 45° 偏光膜とを有する円偏光板である（式中、 Q^1 および Q^2 は重合性基、 $L^1\sim L^4$ は単結合または二価の連結基、 A^1 および A^2 はスペーサー基、 M はメソゲン基を表す）。

【選択図】 なし

特願 2002-229922

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月14日

新規登録

住 所
氏 名

神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.